Zur Kenntnis von Aroxylen

Dehydrierung von Naphtholen mit Aroxylen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Kurt Schurr

aus Wangen / Krs. Göppingen

1964

7979

1963

Zur Kenntnis von Aroxylen

Dehydrierung von Naphtholen mit Aroxylen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Kurt Schurr

aus Wangen / Krs. Göppingen

1964

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1963

Dekan: Prof. Dr. G. Möllenstedt

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Müller

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. W. Hückel

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Xerografie-Druck, Chemoprint oHG., Gießen

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Eugen M ü l l e r,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für sein stetes Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zukommen liess, herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547602_0003

Inhaltsübersicht

Seite

Theoretischer Teil

storischer Überblick 2
oblemstellung 6

rstellung von Naphtholen bzw. Dinaphtholen
d ihre Dehydrierung

Herstellung der Naphtholderivate

1. Darstellung der α-Naphtholderivate durch direkte Substitution (Tab.1) 7
   4-Chlornaphthol-(1)(VIIIa)
   4-Bromnaphthol-(1)(VIIIb)
   2-Chlornaphthol-(1)(IX)
   2,4-Dichlornaphthol-(1)(Xa)
   2,4-Dibromnaphthol-(17)(Xb)
   2,4-Ditritylnaphthol-(1)(XI)
   4-Tritylnaphthol-(1)(XII)
   4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1')(XIII)
   (α-Dinaphthol)
2. Einige Eigenschaften von α-Naphtholderivaten 9
   Umsetzung von (XI) mit Diazomethan und Brom
3. Darstellung von ß-Naphtholderivaten (Tab.2) 11
   1-Tritylnaphthol-(2)(XIV)
   6-Tritylnaphthol-(2)(XV)
   1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2)(XVI)
   2,2'-Dihydroxy-dinaphthylmethan (XVII)
   2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1')(XVIII)
   (ß-Dinaphthol)
   Oxybinaphthylenoxyd (XIX)
   Versuche zur Darstellung 1,3,6-trisubstituierter ß-Naphtholderivate 13
4. Darstellung weiterer Naphthole (Tab.3) 15
   4-Methoxy-naphthol-(1)(XXa)
   2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1)(XXb)
   4-Phenylnaphthol-(1)(XXI)
   2-Methylnaphthol-(1)(XXII)

Seite

2-Methoxynaphthol-(1)(XXIII)
1,8-Dihydroxynaphthalin (XXIV)

II. Dehydrierung der Naphthole

Einteilung nach Art der Dehydrierungsprodukte 18

1. Dehydrierung von Naphtholen mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl zu gemischten Chinoläthern

a) Dehydrierung von 6-Trityl-naphthol-(2) (XV) zu [4-Oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yl-oxy]-6-trityl-naphthalin-(2) (XXV) 19

b) Dehydrierung von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-methan (XVII) zu 2,2'-Bis-[4-oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yl-oxy]-1,1'-di-naphthyl-methan (XXVI) 19
und dem spirocyclischen Chinoläther (XXVII)(Dehydrierung mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III)) 20

c) Dehydrierung von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (XVIII)(ß-Dinaphthol) und Verhalten der Dehydrierungsprodukte

α) Dehydrierung von (XVIII) mit "Blauem Aroxyl" zu 2,2'-Bis-[4-oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yl-oxy]-dinaphthyl-(1,1') (XXVIII) 21

ß) Hydrierende Spaltung des Chinoläthers (XXVIII) 22

γ) Thermische Zersetzung von (XXVIII) und theoretische Deutung der Reaktion 22

δ) Synthese des Binaphthylendioxyds (XXIX) aus Oxybinaphthylenoxyd(XIX).. 25

ε) Weitere Dehydrierungsreaktionen am ß-Dinaphthol (XVIII) 25

ζ) Zur Problematik der PUMMERER'schen "ß-Dinaphthoxyle" (XXX) 26

Zusammenfassung 28

2. Naphthole, welche zu inneren Chinoläthern dimerisieren

a) Dehydrierung von 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXb) zu dem Dimeren (XXXI); Konstitution von (XXXI)(s.auch spirocyclischer Chinoläther (XXVII)) 29

b) Deutung des Reaktionsverlaufes 30

Seite

c) Eigenschaften des inneren Chinoläthers (XXXI)

α) Reduktion von (XXXI) mit Lithiumalanat zum Äthylenbisnaphthol (XXXII) 32

ß) Dehydrierung von (XXXII) zu (XXXI) 32

3. Naphthole, die bei der Dehydrierung Bisnaphthole liefern

a) Dehydrierung von 1,8-Dihydroxynaphthalin (XXIV) zu 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dinaphthyl-(1,1') (XXXIII)... 33

b) Dehydrierung von 1,6-Di-tert.-butylnaphthol-(2) (XVI)

α) mit 1 Äquivalent Oxydans zu (XXXIV) 34

ß) Konstitution von (XXXIV)(3,3'-Dihydroxy-4,4',7,7'-tetra-tert.-butyl-dinaphthyl-(2,2')) 34

γ) mit 2 Äquivalent Oxydans zur Dehydroverbindung (XXXV) 36

Darstellung von (XXXV) durch Dehydrierung des Bisnaphthols (XXXIV) 37

δ) Dehydrierung von (XXXIV) mit überschüssigem Oxydans 38

ε) Zur Konstitution der Dehydroverbindung (XXXV) 38

c) Dehydrierung von 1-Trityl-naphthol-(2) mit 1 Mol bzw. 2 Mol 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 43

Zusammenfassung 45

4. Naphthole, die sich zu dimeren Chinonen oxydieren lassen

a) Darstellung von 4,4'-disubstituierten 2,2'-Dinaphthyl-chinonen-(1,1')

Dehydrierung von 4-Methoxynaphthol-(1) (XXa) zu 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVI) 46

Dehydrierung von 4-Phenylnaphthol-(1) (XXI) zu 4,4'-Diphenyl-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVII) 46

Dehydrierung von 4-Chlornaphthol-(1) (VIIIa) zu 4,4'-Dichlor-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVIII) 46

Seite

Reaktionsschema 48

Zusammenfassung 49

b) Darstellung von 3,3'-disubstituierten 1,1'-Dinaphthyl-chinonen-(4,4')

α) Dehydrierung von 2-Methyl-naphthol-(1) (XXII) zu 3,3'-Dimethyl-1,1'-di-naphthyl-chinon-(4,4') (XXXIX) 50

β) Dehydrierung von 2-Methoxy-naphthol-(1) (XXIII) zu 3,3'-Di-methoxy-1,1'-dinaphthyl-chinon-(4,4') (XL) 51

γ) Dehydrierung von 2-Chlor-naphthol-(1) (IX) 53

Zusammenfassung 54

5. Naphthole, die polymere Dehydrierungsprodukte ergeben

a) Dehydrierung von α-Naphthol (VII)

α) Bisherige Versuche anderer Autoren ... 54

β) Dehydrierung von α-Naphthol mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 55

β_1) Einwirkung von 2 Mol "Blauem Aroxyl" auf 1 Mol α-Naphthol (Dehydrierungsprodukt (XLI)) 56

Eigenschaften und analytische Befunde von (XLI) 56

Zur Konstitution von (XLI) 57

β_2) Einwirkung von 1 Mol "Blauem Aroxyl" auf 1 Mol α-Naphthol(Dehydrierungsprodukt (XLII)) 59

Eigenschaften von (XLII) 60

Konstitution von (XLII) 60

β_3) Dehydrierung von α-Dinaphthol(XIII) mit Bleitetraacetat zur Dehydroverbindung (XLIII) 61

mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl zur Dehydroverbindung (XLIV) 62

Zur Konstitution von (XLIII) und (XLIV) 62

β_4) Dehydrierung von α-Naphthol mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl zur Dehydroverbindung (XLV) 63

Seite

b) Dehydrierung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV)

α) mit 2 Mol 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl zur Dehydroverbindung (XLVI); Konstitution von (XLVI) 65

β) mit 4 Mol 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl zur Dehydroverbindung (XLVII); Konstitution von (XLVII)..... 66

Zusammenfassung 67

6. Naphthole, die bei der Dehydrierung "stabile" Naphthoxyle bilden

Dehydrierung von 2,4-Ditrityl-naphthol-(1) (XI)

α) mit Bleidioxyd und alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung.... 69

EPR-Spektrum des "2,4-Ditrityl-naphthoxyls" 70

β) mit "stabilen" Phenoxylen 70

γ) Versuch zur Isolierung des 2,4-Ditritylnaphthoxyls 71

δ) Umsetzung des 2,4-Ditritylnaphthoxyls mit Sauerstoff und β-Dinaphthol(XVIII) 72

Zusammenfassung 73

III. Zur Frage der Existenz von "Naphthoxylen"

1. α-Naphtholderivate 74

2. β-Naphtholderivate 77

Zusammenfassung 79

Experimenteller Teil

Allgemeines 84

I. Dehydrierung von Naphtholen mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl zu gemischten Chinoläthern

a) [4-Oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yloxy]-6-trityl-naphthalin-(2) (XXV) 86

a_1) Herstellung von 6-Trityl-naphthol-(2) (XV)

a_2) Darstellung von (XXV)

Seite

b) 2,2'-Bis-[4-oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yloxy]-1,1'-dinaphthyl-methan (XXVI) und spirocyclischer Chinoläther (XXVII)

b_1) Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthylmethan (XVII) 87

b_2) Darstellung des gemischten Chinoläthers (XXVI)

b_3) Darstellung des inneren Chinoläthers (XXVII)

c) 2,2'-Bis-[4-oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yloxy]-dinaphthyl-(1,1') (XXVIII)

c_1) Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (XVIII)(ß-Dinaphthol). 88

c_2) Darstellung von (XXVIII)

c_3) Reduktive Spaltung von (XXVIII) 89

α) mit katalyt.erregtem Wasserstoff

ß) mit Jodwasserstoffsäure

c_4) Thermische Zersetzung von (XXVIII)

d) Binaphthylendioxyd (XXIX)

d_1) Herstellung von Oxybinaphthylenoxyd (XIX) 90

d_2) Darstellung von (XXIX) durch Dehydrierung von (XIX) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

d_3) Darstellung von (XXIX) durch Dehydrierung von ß-Dinaphthol (XVIII) mit 2,4,6-Triphenylphenoxyl 91

2. Naphthole, welche zu inneren Chinoläthern dimerisieren

Spirocyclisches Dehydro-2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXXI)

a) Herstellung von 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXb)

b) Darstellung von (XXXI) 92

c) Reduktion von (XXXI) mit Lithiumalanat zum Äthylenbisnaphthol (XXXII)

d) Dehydrierung von (XXXII) zu (XXXI) 93

3. Naphthole, die bei der Dehydrierung Bisnaphthole liefern

a) 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dinaphthyl-(1,1') (XXXIII)

a_1) Herstellung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV) 94

Seite

a_2) Darstellung des Bisnaphthols (XXXIII) durch Dehydrierung von (XXIV)

b) 3,3'-Dihydroxy-4,4',7,7'-tetra-tert.-butyl-dinaphthyl-(2,2') (XXXIV)

b_1) Herstellung von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI) 95

b_2) Monovalente Dehydrierung von (XVI) zum Bisnaphthol (XXXIV) 96

α) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

β) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung 97

b_3) Umsetzung von (XXXIV) mit Diazomethan

c) Dehydroverbindung (XXXV)

c_1) Darstellung von (XXXV) 98

α) durch bivalente Dehydrierung des Naphthols (XVI) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

β) durch Dehydrierung des Dinaphthols (XXXIV) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:2 99

γ) durch Dehydrierung von (XVI) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:3

c_2) Eigenschaften und IR-Spektrum von (XXXV)

c_3) Versuch zur Darstellung von (XXXV) durch Dehydrierung des Dinaphthols (XXXIV) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung 100

d) Dehydrierung von 1-Trityl-naphthol-(2)(XIV)

d_1) Herstellung von 1-Trityl-naphthol-(2)

α) o-Naphthofuchson

β) 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV) 101

d_2) Dehydrierung von (XIV) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

α) im Molverhältnis 1:1

β) im Molverhältnis 1:2 102

4. Naphthole, die sich zu dimeren Chinonen oxydieren lassen

A. 4,4'-disubstituierte 2,2'-Dinaphthyl-chinone-(1,1')

a) 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVI)

a_1) Herstellung von 4-Methoxy-naphthol-(1) (XXa) 103

Seite

a_2) Darstellung des Chinons (XXXVI) durch Dehydrierung des Naphthols(XXa).. 103

α) mit Bleidioxyd

β) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:2

γ) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:1 104

a_3) Eigenschaften des Chinons (XXXVI)

Katalytische Hydrierung von (XXXVI)

b) 4,4'-Diphenyl-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVII)

b_1) Herstellung von 4-Phenyl-naphthol-(1) (XXI)

α) Darstellung der Vorprodukte: Hydrobenzoin, Diphenylacetaldehyd, β,γ-Diphenyl-vinyl-essigsäure

β) Herstellung von (XXI) 105

b_2) Dehydrierung von (XXI) zum Chinon (XXXVII) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 106

c) 4,4'-Dichlor-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVIII)

c_1) Herstellung von 4-Chlor-naphthol-(1) (VIIIa) 107

c_2) Darstellung des Chinons (XXXVIII) durch Dehydrierung von (VIIIa) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

d) Versuch zur Darstellung des analogen 4,4'-Dibrom-chinons

d_1) Herstellung von 4-Brom-naphthol-(1) (VIIIb) 108

d_2) Dehydrierung von (VIIIb) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

e) Versuch zur Darstellung des analogen 4,4'-Ditrityl-chinons

e_1) Herstellung von 4-Trityl-naphthol-(1) (XII) 109

e_2) Dehydrierung von (XII) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

B. 3,3'-disubstituierte 1,1'-Dinaphthyl-chinone-(4,4')

a) 3,3'-Dimethyl-1,1'-dinaphthyl-chinon-(4,4') (XXXIX)

a_1) Herstellung von 2-Methylnaphthol-(1) (XXII) 110

Seite

a_2) Darstellung des Chinons (XXIX) durch Dehydrierung von (XXII) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 111

b) 3,3'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthyl-chinon-(4,4') (XL)

b_1) Herstellung einer 2-Methoxy-naphthol-(1) (XXIII)-Lösung 112

b_2) Darstellung des Chinons (XL) durch Dehydrierung von (XXIII) 113

α) mit Bleidioxyd

β) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

c) Versuch zur Darstellung des analogen 3,3'-Dichlor-chinons

c_1) Herstellung von 2-Chlor-naphthol-(1) (IX) 114

c_2) Dehydrierung von (IX) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

5. Naphthole, die polymere Dehydrierungsprodukte ergeben

A. Dehydrierung von α-Naphthol und α-Dinaphthol (XIII)

a) Polymeres (XLI)

a_1) Darstellung von (XLI) durch Dehydrierung von α-Naphthol mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:2 115

b) Polymeres (XLII)

b_1) Darstellung von (XLII) durch Dehydrierung von α-Naphthol mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:1 116

b_2) Methylierung von (XLII) mit Diazomethan 117

b_3) Acetylierung von (XLII) mit Acetylchlorid/Pyridin

c) Polymere (XLIII) und (XLIV)

c_1) Herstellung von α-Dinaphthol (XIII).. 118

c_2) Darstellung des Polymeren (XLIII) durch Dehydrierung von (XIII) mit Bleitetraacetat

c_3) Darstellung des Polymeren (XLIV) durch Dehydrierung von (XIII) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 119

Katalytische Hydrierung von (XLIV); UV-Spektren der Polymeren (XLIV) und (XLIII) 120

Seite

d) Dehydrierung von 1 Mol α-Naphthol mit 3 Mol Aroxyl

d_1) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (Polymeres (XLI)) 120

d_2) mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (Polymeres (XLV)) 121

B. Darstellung der Polymeren (XLVI) bzw. (XLVII) durch bivalente bzw. tetravalente Dehydrierung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

a) Polymeres (XLVI)

b) Polymeres (XLVII) 122

5. Versuche zur Darstellung stabiler Naphthoxyle

A. 2,4-disubstituierte α-Naphthol-Derivate

a) 2,4-Dichlor-naphthol-(1) (Xa)

a_1) Herstellung von (Xa)

a_2) Dehydrierung von (Xa) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:1 und 1:2 123

b) 2,4-Dibrom-naphthol-(1) (Xb)

b_1) Herstellung von (Xb)

b_2) Dehydrierung von (Xb) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

α) im Molverhältnis 1:1

β) im Molverhältnis 1:2 124

c) 2,4-Dityrityl-naphthol-(1) (XI)

c_1) Herstellung von (XI)

Methyläther von (XI) (1-Methoxy-2,4-dityrityl-naphthalin) 125

2-Trityl-naphthochinon-(1,4)(Darstellung durch Einwirkung von Brom auf (XI)

c_2) Darstellung des 2,4-Dityrityl-naphthoxyls durch Dehydrierung von (XI) 126

α) mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III)

β) mit Bleidioxyd 127

γ) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

δ) mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl 128

ε) mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl.... 129

Seite

c_3) Umsetzung des 2,4-Ditrityl-naphthoxyls mit katalytischem Wasserstoff 130

c_4) Versuch zur Isolierung des 2,4-Ditrityl-naphthoxyls bzw. dessen Dimeren 131

c_5) Umsetzung des 2,4-Ditrityl-naphthoxyls mit Sauerstoff 132

c_6) Versuch zur Darstellung eines gemischten Chinoläthers des 2,4-Ditritylnaphthoxyls durch Umsetzung mit ß-Dinaphthol (XVIII) 134

d) Versuche zur 2,4-Di-tert.-butylierung von α-Naphthol

e) Versuch zur Darstellung des 2-tert.-Butyl-4-trityl-naphthols-(1) 135

B. Versuche zur Darstellung von 1,3,6-trisubstituierten ß-Naphthol-Derivaten

a) 1,3,6-Tribrom-naphthol-(2)

b) 3-Methoxy-1,6-di-tert.-butyl-naphthol-(2)

b_1) Vorstufe: 3-Methoxy-naphthol-(2)

Darstellung von 3-Methoxy-naphthol-(2)

α) mit Dimethylsulfat

ß) mit Diazomethan 136

b_2) Versuche zur Di-tert.-butylierung von 3-Methoxy-naphthol-(2)

c) Versuche zur Darstellung von 1,3,6-Tri-tert.-butyl-naphthol-(2)

c_1) Vorprodukte: 3-Hydroxy-naphthoesäure-2-methylester, Dimethyl-(3-hydroxy-naphthyl-(2))-carbinol 137

c_2) Versuche zur Überführung des Carbinols in das Carbinolchlorid bzw. dessen Acetat 138

d) Versuche zur Darstellung von 3-Trityl-1,6-di-tert.-butyl-naphthol-(2) bzw. 3-Äthyl-(1',1'-diphenyl)-1,6-di-tert.-butyl-naphthol-(2)

d_1) Vorstufe: Diphenyl-(3-hydroxy-naphthyl-(2))-carbinol 139

d_2) Versuche zur Überführung des Carbinols in das Carbinolchlorid bzw. dessen Acetat 140

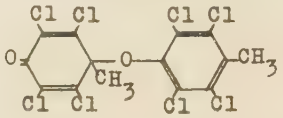
Literaturverzeichnis 142

Lebenslauf

Theoretischer Teil

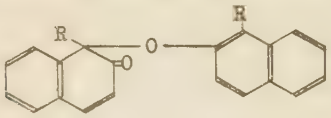
Historischer Überblick

Vor einigen Jahrzehnten hat R. P u m m e r e r [1)] bei der Dehydrierung geeignet substituierter Phenole und Naphthole aus den tiefgefärbten Lösungen Verbindungen isoliert, denen er in den meisten Fällen die Konstitution von Chinoläthern zuordnete. So isolierte er z.B. bei der Dehydrierung von 2,3,5,6-Tetrachlor-p-kresol [1k)] den Chinoläther:



Dieser erleidet in Lösung keine Disproportionierung zu Chinomethid und Tetrachlor-p-kresol, sondern dissoziiert angeblich zu etwa 90 % in freie Sauerstoff-Radikale (vgl. hierzu [5r)]).

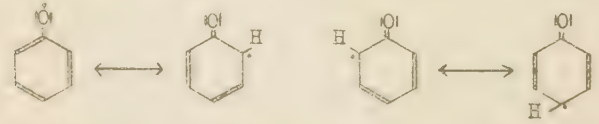
Dehydrierungsversuche an in der 1-Stellung substituierten ß-Naphtholen lieferten ebenfalls die einfachen Chinoläther:



(R=CH_3 [1b,1c,1l)], R=Br [1d)], Cl [1l)])

Seine umfangreichen Untersuchungen an ß-Dinaphthol-Derivaten [1a,1f,1i,1j)] und die Problematik der dabei gewonnenen Dehydroverbindungen in fester und gelöster Form werden uns noch im Rahmen dieser Arbeit beschäftigen (s.S.26).

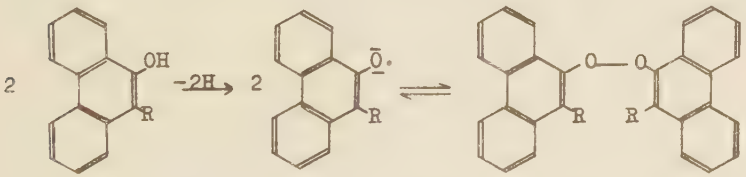
Zur Deutung seiner Befunde [1k)] nahm P u m m e r e r zwischenzeitlich ein instabiles "Phenoxyl" an, das in valenztautomeren Formen, nämlich einer Aroxylform und dreier Ketomethylformen, auftreten sollte:



Aroxylform α-Ketomethylformen γ-Ketomethylform

Durch Knüpfung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zwischen der "Aroxyl"- und der "Ketomethyl"-Form würde sich dann eine Chinolätherstruktur für das resultierende Dimere ergeben, während die Vereinigung von zwei "Aroxylformen" über eine Sauerstoff-Sauerstoff-Brücke zu peroxydischen Dimeren führen müsste.

Einige Jahre später hat St. G o l d s c h m i d t[2] die Dehydrierung von in 9-Stellung substituierten Phenanthrolen-(10) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung und Bleidioxyd durchgeführt. Den fast farblosen Umsetzungsprodukten sprach er nach schwierigen chemischen und physikalischen Untersuchungen die Struktur solcher Peroxyde zu. In Lösung sollten diese zum Teil in überraschendem Ausmaß in freie "Sauerstoffradikale" zerfallen (z.B. beim "9-Aethoxy-phenanthroxyl" in 10^{-2} molarer Lösung zu 62 %):



z.B.:

(I)R = Cl
(II)R = Br
(III)R = OC_2H_5

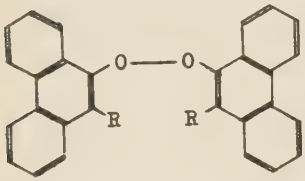
(Ia)R = Cl
(IIa)R = Br
(IIIa)R = OC_2H_5

G o l d s c h m i d t glaubte ferner in den bei der Dehydrierung von 9-Chlor-phenanthrol-(10) (I) mit alkalischem Kalium-hexacyanoferrat-(III) anfallenden blauroten Flocken das erste monomere, stabile Sauerstoffradikal aufgefunden zu haben.

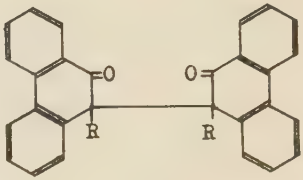
Eine qualitative und quantitative Bestätigung der G o l d s c h m i d t'schen Befunde durch magnetische Messungen von C u t f o r t h und S e l w o o d[3] an benzolischen Lösungen des 9-Aethoxy-phenanthroxyl-Dimeren (IIIa) scheiterte. Trotzdem haben die G o l d s c h m i d t'schen "Phenanthroxyle" vielfach als die ersten Vertreter der Klasse der

"Sauerstoffradikale" Aufnahme in die Lehrbücher[4] gefunden.

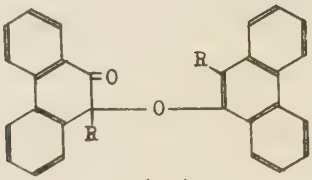
Im Gegensatz zu G o l d s c h m i d t, der peroxydische Phenanthroxyldimere annimmt, lassen die im Rahmen eigener Arbeiten[5i] aufgezeigten Befunde unter den möglichen Strukturformeln (IV, V, VI):



(IV)



(V)



(VI)

für die festen Dimeren die Formulierung (VI) als die wahrscheinlichste zu.

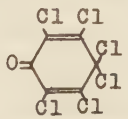
Die intensive IR-Absorption der festen Dimeren (Ia), (IIa) bzw. (IIIa) bei 5,90 μ (1695 cm^{-1}) bzw. bei 5,89 μ (1698 cm^{-1}) lässt sich nur einer Carbonyl-Funktion zuordnen. Damit scheidet mit Sicherheit die Formulierung (IV) eines aromatischen Peroxyds aus[6]. Von den beiden, mit dem IR-Spektrum verträglichen Strukturen (V) und (VI) steht (V) mit dem Befund der katalytischen Hydrierung nicht in Einklang, da nämlich eine so leichte Spaltung der Dimeren (Ia) und (IIIa) zu den Ausgangsphenanthrolen (I) und (III) im Falle einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung unwahrscheinlich wäre. Einen eindeutigen Entscheid zugunsten der Formel (VI) liefert das Ergebnis der Enthalogenierung von (Ia) mit aktivem Silberpulver: Da nur <u>ein</u> Halogen abgespalten wird, kann lediglich <u>ein</u> Halogen chinolid, d.h. <u>nicht</u> aromatisch gebunden sein. Auch den Verbindungen (IIa) und (IIIa) ist aufgrund der

IR-Spektren und in Analogie zu (Ia) die Chinolätherstruktur (VI) zuzuordnen.

Gleichzeitig erlauben die nachfolgend kurz beschriebenen Ergebnisse die sichere Aussage, dass den von G o l d s c h m i d t als "Phenanthroxyle" formulierten Dehydrierungsprodukten der substituierten Phenanthrole (I), (II) und (III) die Eigenschaften stabiler Sauerstoffradikale nicht zukommt.

Die quantitative EPR-Messung und die vergleichende Abschätzung der Dissoziation der Dimeren (Ia), (IIa) und (IIIa) in Beziehung zu wirklich monomeren Aroxylen, wie des "Blauen", erlaubt bei (Ia) nur einen Dissoziationsgrad in der Grössenordnung von Promillen, bei (IIa) und (IIIa) von höchstens 1 % festzustellen. Demnach liegen die Dimeren auch in Lösung eindeutig als Chinoläther vor, die nur spurenweise in "Phenanthroxyle" zerfallen können. Eine derartige schwache Dissoziation findet man auch bei zahlreichen anderen Chinoläthern[5k].

Im Gegensatz zu G o l d s c h m i d t bzw. C u t f o r t h führt sowohl der Zusatz von Pyridin zu (Ia) bzw. die Belichtung von (IIIa) in Benzol nur zu einer unerheblichen Steigerung der EPR-Intensität. Wenn ein wirksamer hν -Einfluss auf die Homolyse von Verbindungen der Art des Dimeren (IIIa) existieren würde, dann sollte er nach den Erfahrungen von F e i c h t m a y r und S c h e i b e[7] an Tetrachlor-1-keto-dihydro-naphthalin und unseren Befunden am chinoliden Bromid des "Blauen" Aroxyls[5b] bzw. am



5q)

bei chinoliden Halogeniden besonders stark zutagetreten. Die in diesem Sinne angestellte EPR-Messung an einer 10^{-1}-molaren Lösung von 9,9-Dichlor-phenanthron-(10) verlief während einer zweistündigen UV-Bestrahlung ergebnislos.

Wie in neuerer Zeit mehrfach gezeigt, sind offenbar die von G o l d s c h m i d t angewandten Kriterien (Molekulargewichtsbestimmung und Feststellung der Ungültigkeit des

BEER'schen Gesetzes) für eine zuverlässige qualitative und quantitative Aussage über den Radikalzustand einer Verbindung ungeeignet[8,9].

Die in 9-Stellung substituierten Phenanthrole-(10)(I),(II) und (III) erfüllen nach den gefundenen Ergebnissen also noch nicht alle Voraussetzungen, um bei der monovalenten Dehydrierung stabile Aroxyle geben zu können und sind daher endlich aus der einschlägigen Literatur als Aroxyle zu streichen.

Problemstellung

In Weiterführung meiner Beobachtungen an den "Phenanthroxylen" soll in dieser Arbeit festgestellt werden, ob die im Arbeitskreis von E. MÜLLER[5] an einkernigen Aroxyl-Systemen gewonnenen Gesetzmässigkeiten sich generell auf mehrkernige Aromaten übertragen lassen. Dabei soll in erster Linie die EPR-Methode, die auch schon bei der Untersuchung der stabilen "Phenoxyle" [5n] tiefere Einblicke in die "Verteilung" des freien Elektrons erbrachte, herangezogen werden. Um nach Möglichkeit eine gute Auflösung und Zuordnung der EPR-Spektren zu erreichen, sollen protonenarme , einfachgebaute kondensierte Systeme untersucht werden, wie sie z.B. in der α- und β-Naphtholreihe vorliegen. Dabei erscheint es reizvoll, die in älteren PUMMERER'schen Arbeiten[1] postulierten "stabilen β-Naphthoxyle" in die EPR-Untersuchung mit einzubeziehen. Wie schon die Befunde zur Darstellung stabiler "Phenoxyle" ergeben haben, beruht ihre Existenz im wesentlichen auf sterischen Einflüssen, die im einzelnen noch durch mesomere Effekte[5c,5d] geeigneter Substituenten modifiziert werden können. Mit einem derartigen Wechselspiel mesomerer und sterischer Effekte hat man auch bei "Naphthoxylen" zu rechnen. Zusätzlich zu den genannten Substituenteneffekten könnte im Falle der "Naphthoxyle" ein neuartiger Annellierungseffekt insbesondere mesomerer Art (9π-System) eine Rolle spielen, der die fundamentale Bedeutung der sterischen Effekte in der "Phenoxyl"-Reihe bei kondensierten Systemen zurückdrängen könnte (wie es z.B. im DIMROTH'schen 2,4,6-Tri-phenylphenoxyl[10a] die mehrfache Phenyl-Mesomerie bewirkt). Es soll im Rahmen dieser Arbeit auch versucht werden den erwähnten Annellierungseffekt EPR-spektroskopisch nachzuweisen.

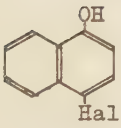
Herstellung von Naphtholen bzw. Dinaphtholen und ihre Dehydrierung

I.

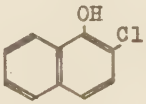
Herstellung der Naphtholderivate

Die im folgenden verwendeten Naphthole gewinnt man im wesentlichen direkt durch Umwandlung von α- bzw. ß-Naphthol gemäss Tabelle 1 bzw. 2 (vgl. S. 11)

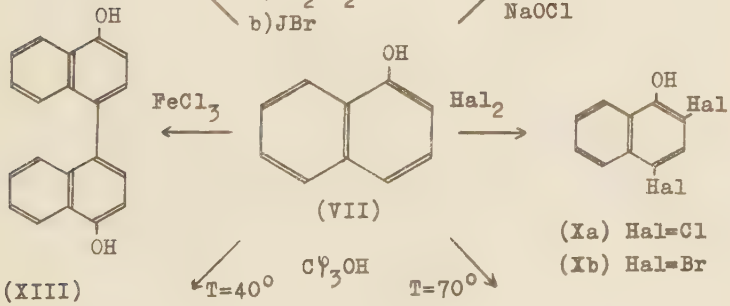
Tabelle 1

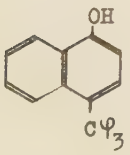


(VIIIa) Hal=Cl
(VIIIb) Hal=Br

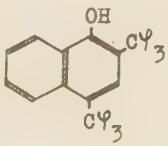


(IX)





(XII)



(XI)

1. Darstellung der α-Naphtholderivate durch direkte Substitution

Das p-Chlornaphthol (VIIIa) ist nach K a s t [11] aus α-Naphthol (VII) durch Zusatz von Sulfurylchlorid bequem, aber in mässiger Ausbeute zugänglich. Die Hydroxylbande der Verbindung (VIIIa) liegt bei 3,1 μ (3226 cm^{-1}).

Das entsprechende Bromnaphthol (VIIIb) lässt sich nach M i l l i t z e r [12] aus α-Naphthol mit JBr in Eisessig darstellen. Im IR-Spektrum, gemessen in CCl_4, erscheint die Hydroxylbande bei 2,77 μ (3610 cm^{-1}).

Die Isolierung des nach dem obengenannten Verfahren von K a s t neben (VIIIa) entstehenden 2-Chlornaphthols (IX) führt nur zu unbefriedigender Ausbeute. Bessere Ergebnisse erhält man bei der Umsetzung von α-Naphthol mit alkalischem Natriumhypochlorit [13]. Die Hydroxylbande dieses Naphthols liegt im Gegensatz zu (VIIIa) bei 2,82 μ (3546 cm^{-1}) und zeigt keine Verbreiterung.

Die Verbindungen (Xa) und(Xb) sind nach der Literatur [14,15] leicht zugänglich.

Die bereits 1929 von H a r d y [16] beschriebene Umsetzung von Triphenylcarbinol mit α-Naphthol (BAYER-VILLIGER-Kondensation) zu wenig ditrityliertem Naphthol (XI) führt nach einer späteren Arbeit von B u u - H o ï und R i p s [17] nur zu 4-Tritylnaphthol (XII). Nach eigenen Befunden hängt die Art des entstehenden Produktes im wesentlichen von der Arbeitstemperatur ab: Bei 40 - 50° bildet sich fast nur 4-Tritylnaphthol (XII), bei 70 - 75° dagegen hauptsächlich 2,4-Ditritylnaphthol (XI). Das IR-Spektrum von (XI) zeigt die Hydroxylbande bei 2,84 μ (3521 cm^{-1}).

Das Bisnaphthol (XIII) gewinnt man am besten nach den Angaben von J o f f è und K r i t s c h e w z o w [18]. Die vollständige Abtrennung des als Nebenprodukt anfallenden β-Dinaphthols bereitet allerdings, wie von C a s s e l b a u m [19] bestätigt, beträchtliche Schwierigkeiten.

Die Reindarstellung von (XIII) erfolgt zweckmässig durch mehrfache fraktionierte Umkristallisation aus wenig Äthanol/Äthylendichlorid oder aus Äthanol/Benzol. Die IR-Absorption der Hydroxylbande ist bei diesem α-Bisnaphthol (XIII) verbreitert und liegt im Bereich um 3,0 μ (3333 cm^{-1}).

Versuche zur Di-tertiärbutylierung von α-Naphthol in der 2- und 4-Stellung durch Einwirkung von tert. Butanol (Phosphor- u. Schwefelsäurekatalyse) bzw. von tert. Butylchlorid (Aluminiumtrichloridkatalyse) führten zu keiner kristallinen Verbindung, sondern nur zu braunrotgefärbten Harzen. Angaben zur Tertiärbutylierung von α-Naphthol sind in der Literatur nicht aufgefunden worden.

2. Einige Eigenschaften von α-Naphtholderivaten

Umsetzung von 2,4-Di-tritylnaphthol (XI) mit Diazomethan

Nach einmonatigem Stehenlassen einer Lösung von (XI) in Tetrahydrofuran mit einem siebenfachem Überschuß an ätherischem Diazomethan bei Raumtemperatur isoliert man in sehr guter Ausbeute den zugehörigen Methyläther in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 305 - 306°.

Die Konstitution der Verbindung folgt eindeutig aus Analyse, IR-Spektrum und ZEREWITINOFF-Bestimmung. Die Behandlung des Äthers mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) oder 2,4,6-Triphenylphenoxyl[10a] ergibt in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur im Unterschied zu (XI) keine Dunkelgrünfärbung der benzolischen Phase.

Umsetzung von (XI) mit Brom

Nach mehrwöchigem Stehen einer Probe von suspendiertem (XI) mit Brom in Eisessig scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach Trocknen im Hochvakuum bei 220 - 222° schmelzen.

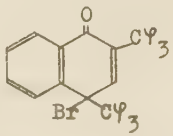
Das IR-Spektrum zeigt keine Hydroxylbande mehr, wohl aber eine intensive Bande bei 6,02 μ (1661 cm^{-1}), die auf

das Vorhandensein einer chinoliden Struktur hinweist. Die aromatische CH-Schwingungsbande bei 3,27 μ (3058 cm^{-1}) ist im Vergleich zum IR-Spektrum von (XI) stark verkürzt, was für die Abspaltung einer Tritylgruppe sprechen könnte.

Nach Schmelzpunkt, Analyse und IR-Befund ist die Substanz mit dem durch Tritylierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin nach der Literatur[17] zugänglichen 2-Tritylnaphthochinon-(1,4) identisch.

Auch bei der Oxydation von (XI) mit konz. Salpetersäure in Eisessig wird eine Tritylgruppe abgespalten. Das IR-Spektrum des nicht kristallin erhaltenen, orangegelben Reaktionsproduktes (Schmp. 218 - 220°) zeigt grosse Ähnlichkeit mit der durch Bromeinwirkung auf (XI) erhaltenen Verbindung.

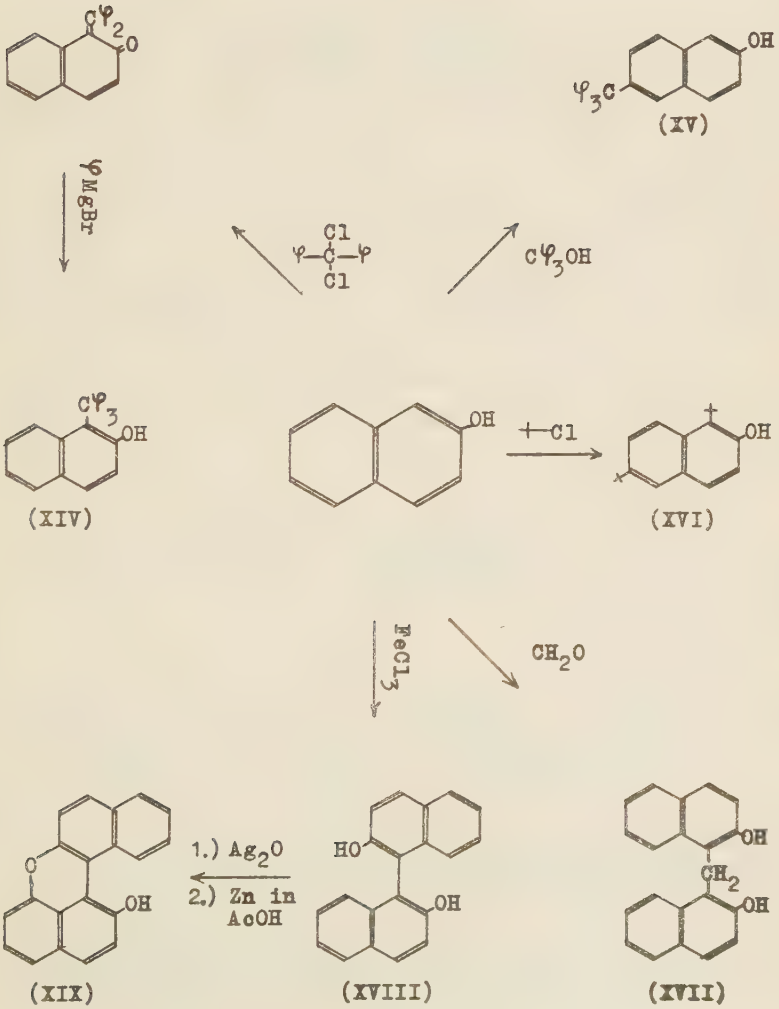
Das gewünschte chinolide Bromid



wird offensichtlich nicht gebildet.

3. Darstellung von ß-Naphtholderivaten

Tabelle 2



1-Tritylnaphthol-(2) (XIV) gewinnt man durch Reaktion einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung mit o-Naphthofuchson[20], das in Abänderung einer Literaturvorschrift[21] durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion von ß-Naphthol mit Benzophenondichlorid leicht erhältlich ist. Das IR-Spektrum von (XIV), gemessen in KBr, zeigt die Hydroxylbande bei 2,87 μ (3484 cm^{-1}).

Die Herstellung von 6-Trityl-naphthol-(2) (XV) durch BAYER-VILLIGER-Kondensation von Triphenylcarbinol mit ß-Naphthol folgt den Angaben von B u u - H o i und R i p s[17]. Im IR-Spektrum von (XV) findet man die Hydroxylabsorption bei 2,86 μ (3496 cm^{-1}).

Die zuerst von C o n t r a c t o r u.Mitarb.[22] dargestellte, aber nicht erkannte Verbindung (XVI) - die Autoren glaubten den Tertiärbutyläther des 6-Tertiärbutyl-naphthols-(2) gefasst zu haben - erhält man in Abwandlung einer von B u u-H o i[23] angegebenen Vorschrift durch Tertiärbutylierung von ß-Naphthol mit tert. Butylchlorid. Das IR-Spektrum von 1,6-Di-tert.butyl-naphthol-(2) (XVI) enthält eine intensive Hydroxylschwingung bei 2,82 μ (3546 cm^{-1}).

Die Umsetzungen von (XVI) mit Benzoylchlorid in Pyridin/Benzol bzw. mit Kaliumnitrosodisulfonat (zwecks Darstellung von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthochinon-(2,3)) führten nicht zum Erfolg. Man findet nach der Aufarbeitung nur unverändertes Ausgangsnaphthol (XVI).

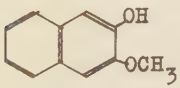
Nach Angaben früherer Autoren gelangt man zu den Bisnaphtholen (XVII)[24] und (XVIII)[1i]. Die Hydroxylabsorption der Verbindung (XVII) liegt bei 3,03 μ (3300 cm^{-1}), während im IR-Spektrum von (XVIII), in KBr gemessen, zwei Hydroxylbanden, und zwar bei 2,89 μ (3460 cm^{-1}) und 2,95 μ (3390 cm^{-1}) auftreten.

Das Oxybinaphthylenoxyd (XIX) erhält man durch unvollständige Dehydrierung von ß-Dinaphthol (XVIII) mit Silber-(I)-oxyd über ein, von P u m m e r e r[1a] als "Chinhydron" bezeichnetes dunkelgefärbtes, nach eigenen Befunden (Bestätigung von R i e c h e[44] EPR-aktives kristallines Zwischenprodukt.

Dieses muss in einer gesonderten Reaktion mit Zink in Eisessig zu (XIX) reduziert werden. Die Reindarstellung durch fraktionierte Umkristallisation verläuft sehr umständlich und verlustreich. Die scharf ausgebildete Hydroxylbande von (XIX) liegt bei 2,94 μ (3401 cm^{-1}).

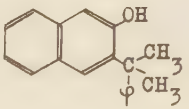
Wie noch zu berichten ist, reichen raumerfüllende Substituenten in der 1- und 6-Stellung von <u>ß-Naphthol</u> nicht aus, um bei der Dehydrierung ein stabiles Radikal zu bilden. Deshalb wurde mehrmals versucht, primär in die 3-Stellung von ß-Naphthol einen Substituenten einzuführen. Durch eine nachfolgende tert. Butylierung der Zwischenprodukte in der 1- und 6-Stellung sollten 1,3,6-trisubstituierte ß-Naphthol-Derivate gewonnen werden.

Folgende Zwischenverbindungen sollten dargestellt und einer tert. Butylierungsreaktion unterworfen werden:

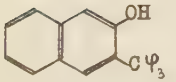


(A)

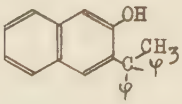
(B_1)



(B_2)



(C_1)

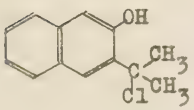
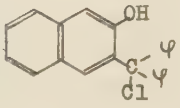


(C_2)

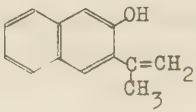
A) erhält man neben dem entsprechenden Dimethyläther durch Umsetzung von 2,3-Dihydroxynaphthalin mit Dimethylsulfat[25] und bei der Einwirkung von einem Äquivalent Diazomethan auf 2,3-Dihydroxynaphthalin.

Alle Versuche zur Synthese des gewünschten 1,6-Di-tert.-butyl-3-methoxy-naphthol-(2) durch Behandeln des Monoäthers(A) mit tert. Butylchlorid unter Aluminiumtrichlorid-Katalyse in Petroläther verliefen erfolglos.

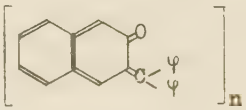
Die Synthese der unter (B) und (C) skizzierten Zwischenverbindungen andererseits scheitert an der sehr unbefriedigenden Darstellungsmöglichkeit der erforderlichen tertiären Halogenide:

Die tert. Halogenide spalten in fester Form und in Lösung stets Halogenwasserstoff ab und zwar im Falle der linksstehenden Verbindung zu



im Falle der rechtsstehenden Verbindung in Analogie zu o-Hydroxytriphenylchlorid nach G o m b e r g und N i s h i d a[26] hauptsächlich zu polymerem 2,3-Naphthofuchson



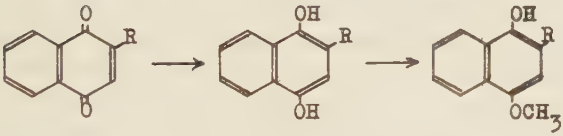
bzw. in geringer Menge zu 9-Phenyl-2,3-benzoxanthen[27].

Die entsprechenden tertiären Alkohole sind dagegen in sehr guter Ausbeute aus dem Methylester der 3-Hydroxynaphthoesäure-(2) mit Methyl- bzw. Phenyl-Magnesiumhalogenid zugänglich[28].

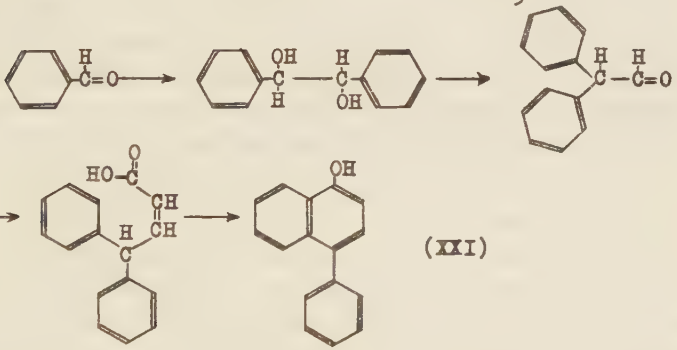
4. Darstellung weiterer Naphthole

Weitere Naphtholderivate sind nur durch nachträgliche Einführung oder Freisetzung der Hydroxylgruppe bzw. durch einen Ringschluss zu synthetisieren (vgl. Tab. 3).

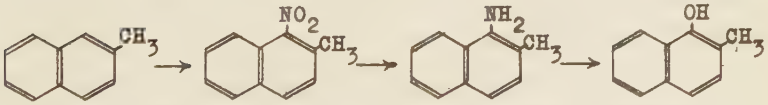
Tabelle 3

(1) 

(XXa) R=H
(XXb) R=CH_3

(2) 

(XXI)

(3) 

(XXII)

(4)

(XXIII)

(5)

(XXIV)

Gemäss der Formelfolge (1) in Tabelle 3 werden die Verbindungen (XXa) und (XXb) aus den entsprechenden 1,4-Naphthochinonen durch Reduktion zu den 1,4-Hydrochinonen[29] und deren Monomethylierung mit methanolischer Salzsäure bei -10° [30] gewonnen. Bei beiden Verbindungen findet sich eine verbreiterte Hydroxylbande im Bereich von 3,0 μ - 3,15 μ (3333 - 3175 cm^{-1}).

Zur Darstellung des 4-Phenyl-naphthols-(1) (XXI) wird die γ,γ-Diphenyl-vinylessigsäure einer Ringschlussreaktion mit Phosphortrichlorid bzw. Essigsäureanhydrid/Natriumacetat unterworfen. In Gegensatz zu B o r s c h e[31], wohl aber in Übereinstimmung mit C a s s e l b a u m[19], verläuft die Annellierung mit Phosphortrichlorid keineswegs immer reproduzierbar; oftmals isoliert man nur die Ausgangssäure. Zuverlässiger, aber ebenfalls in mässiger Ausbeute, gelingt die Reaktion bei Verwendung von Essigsäureanhydrid/Natriumacetat als Kondensationsmittel.

Die γ,γ-Diphenyl-vinylessigsäure selbst ist, wie in Formelfolge (2) der Tabelle 3 skizziert, aus Hydrobenzoin[32], über eine Pinakolinumlagerung zum Diphenylacetaldehyd[33] und dessen Kondensation mit Malonsäure in Pyridin zugänglich. Im IR-Spektrum von (XXI), gemessen in CCl_4, findet man die Hydroxylbande bei 2,75 μ (3636 cm^{-1}) scharf ausgeprägt.

Die Darstellung von 2-Methyl-naphthol-(1) (XXII) geht von 2-Methylnaphthalin aus und führt wie aus Gleichung (3), Tabelle 3 ersichtlich über 2-Methyl-1-nitro-naphthalin[34] zum oxydationsempfindlichen 2-Methyl-naphthylamin-(1), das in Abänderung zu L e s s e r[35] durch katalytische Hydrierung mit RANEY-Nickel gewonnen wird. Die Überführung des Amins in 2-Methyl-naphthol-(1) geschieht wie üblich, jedoch ist ein Arbeiten unter sauerstoffreier Atmosphäre unbedingt erforderlich. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme fällt das 2-Methyl-naphthol-(1) (XXII) nur in schlechter Ausbeute und gelb- bzw. rötlichgefärbt an.

Die Hydroxylschwingung beobachtet man wie im Falle sterisch gehinderter Phenole bei 2,75 μ (3636 cm^{-1}).

Die Herstellung einer benzolischen Lösung von 2-Methoxy-naphthol-(1) (XXIII) gelingt unter milden Bedingungen nach C h a k r a v a t i u. P a s u p a t i[36] ausgehend von Nerolin, über 1-Bromnerolin, dessen Grignardierung und Reaktion der Grignard-Verbindung mit Sauerstoff. Dabei ist auf vorsichtige Aufarbeitung Wert zu legen. Der Versuch einer Isolierung von (XXIII) in fester Form führt jedoch wie bei allen, in der Literatur beschriebenen Darstellungsversuchen durch Diazotieren von 2-Methoxy-naphthylamin-(1) und Verkochen der Diazolösung[35,37,38] nicht zum Ziel.

1,8-Dihydroxynaphthalin (XXIV) wird durch Verbesserung der von E r d m a n n[39] beschriebenen Alkalischmelze von 1,8-Naphthsulton bereitet. Das IR-Spektrum des 1,8-Dihydroynaphthalins, gemessen in KBr, zeigt eine verbreiterte Hydroxylbande zwischen 3,1 μ - 3,2 μ (3226 - 3125 cm^{-1}), während in Benzol deutlich zwei scharfe Banden bei 2,84 μ (3521 cm^{-1}) und 2,90 μ (3448 cm^{-1}) zu unterscheiden sind.

II.

Dehydrierung der Naphthole

Da sich sowohl die α - als auch die ß-Naphthol-Derivate bei der Dehydrierung jeweils sehr unterschiedlich verhalten, werden die beschriebenen Naphthole im folgenden nach der Art der Dehydrierungsprodukte in nachstehenden Gruppen abgehandelt:

1. Naphthole, die bei der Dehydrierung mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl gemischte Chinoläther bilden

2. Naphthole, welche zu inneren Chinoläthern dimerisieren

3. Naphthole, die bei der Dehydrierung Bisnaphthole liefern

4. Naphthole, die sich zu dimeren Chinonen oxydieren lassen

5. Naphthole, die polymere Dehydrierungsprodukte ergeben

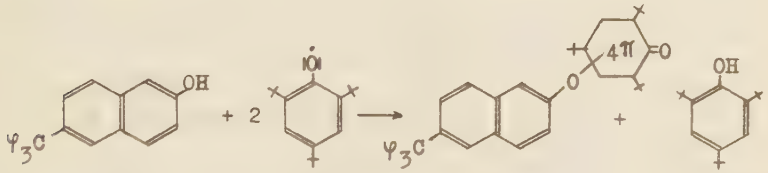
6. Naphthole, die bei der Dehydrierung "stabile" Naphthoxyle bilden.

1. Dehydrierung von Naphtholen mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl zu gemischten Chinoläthern

a) Dehydrierung von 6-Tritylnaphthol-(2) (XV) mit "Blauem Aroxyl" (2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl)

Bei der Einwirkung von 2 Mol Aroxyl auf 1 Mol (XV) tritt momentane Entfärbung der Radikallösung ein und die Reaktionsmischung verfärbt sich über gelb nach hellgrün. Die Aufarbeitung liefert in quantitativer Ausbeute den gemischten Chinoläther (XXV).

Reaktionsgleichung:



(XV) (ArO.) (XXV) (ArOH)

Im IR-Spektrum von (XXV) findet sich die chinolide Doppelbande bei 6,05/6,12 μ (1653/1634 cm^{-1}). Das 6-Tritylnaphthol-(2) (XV) verhält sich damit wie das unsubstituierte ß-Naphthol[5e]. Eine sterische Behinderung der Chinolätherbildung ist hier offensichtlich nicht vorhanden, ganz im Gegensatz zu den später noch zu beschreibenden Verbindungen 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV) bzw. 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI).

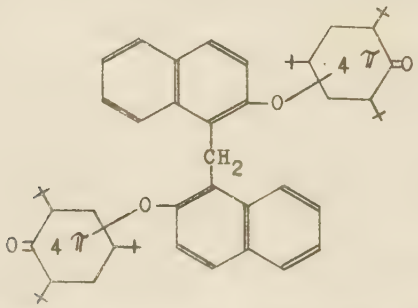
b) Dehydrierung von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthylmethan (XVII)

α) mit "Blauem Aroxyl"

Setzt man (XVII) mit "Blauem Aroxyl" um, so findet man unter Verfärbung der Radikallösung einen Aroxylverbrauch von 3,7 Mol je 1 Mol (XVII). Aus der gelben Reaktionslösung isoliert man in über 80 proz. Ausbeute gelbe Kristalle vom

Schmp. 154 - 155° (unter Grünfärbung). Fast die Hälfte des zugesetzten Aroxyls wird in Form des zugehörigen Phenols wiedergefunden.

Das IR-Spektrum der gelben Kristalle zeigt eine chinolide Doppelbande bei 6,01/6,08 μ (1664/1645 cm^{-1}), während die Hydroxylbande des Ausgangsnaphthols verschwunden ist. In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung muss es sich bei dem Dehydrierungsprodukt um den zweifachen gemischten Chinoläther (XXVI) handeln.

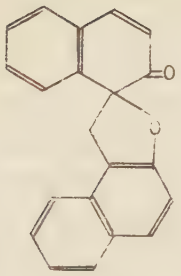


(XXVI)

Möglicherweise fällt bei dieser Reaktion ausserdem der im nachstehenden Abschnitt ß) beschriebene innere Chinoläther (XXVII) in geringer Ausbeute an, obwohl er nicht isoliert werden konnte. Seine Bildung könnte allerdings den gefundenen Verbrauch von 3,7 Äquivalenten Radikal auf 1 Mol (XVII) anstatt der erwarteten 4 Äquivalente gut erklären, da für die Herstellung von (XXVII) nur 2 Äquivalente Aroxyl erforderlich wären.

ß) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung.

Während sich bei der Umsetzung von (XVII) mit "Blauem Aroxyl" in guter Ausbeute der gemischte Chinoläther (XXVI) bildet, erhält man bei der Dehydrierung dieses Naphthols mit wässrig-alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) schwefelgelbe Blättchen vom Schmp. 171 - 172°. Wie schon P l a m m e r e r[1b] formuliert hat, handelt es sich bei dem dargestellten Stoff um den inneren Chinoläther (XXVII).



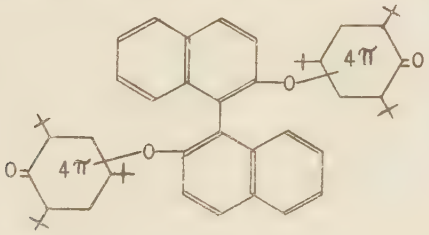
(XXVII)

Eine weitere Verbindung dieser Art werde ich unter Abschnitt 2 (s.S.29) beschreiben.

c) Dehydrierung von ß-Dinaphthol (XVIII) und Verhalten der Dehydrierungsprodukte

α) Dehydrierung mit "Blauem Aroxyl"

Zur Dehydrierung des Dinaphthols (XVIII) wird dieses bei 40 - 50° in äthanolischer Lösung mit benzolischem 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl austitriert. Nach Zugabe von 4 Äquivalenten Radikal tritt keine Entfärbung mehr ein. Der in fast quantitativer Ausbeute abgeschiedene gelbliche kristalline Niederschlag besitzt nach Analyse und IR-Spektrum die Struktur eines gemischten Chinoläthers (XXVIII).



(XXVIII)

Im IR-Spektrum fehlt die Hydroxylbande, die chinolide Doppelbande liegt bei 6,00/6,07 μ (1667/1647 cm^{-1}). Die Anwesenheit von tertiären Butylgruppen geht aus der stark ausgeprägten CH-Schwingungsbande bei 3,38 μ (2959 cm^{-1})

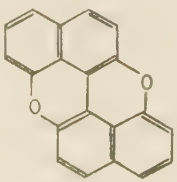
hervor. Zwei Banden bei 8,07 μ (1239 cm^{-1}) bzw. 10,08 μ (992 cm^{-1}) lassen sich der Ätherschwingung zuordnen.

ß) Hydrierende Spaltung des Chinoläthers (XXVIII)

Während katalytischer Wasserstoff bei Zimmertemperatur nicht einwirkt, wird Natriumjodid in siedendem Eisessig zu Jod oxydiert. Die Titration mit $\frac{n}{20}$ Natriumthiosulfat ergibt 90 % des erwarteten Verbrauchs (1 Mol (XXVIII) setzt 2 Mol Jod frei). Nach quantitativer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches isoliert man in 90 proz. Ausbeute ß-Dinaphthol bzw. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol, was einen weiteren Beweis für die angenommene Struktur (XXVIII) darstellt.

γ) Thermische Zersetzung des Chinoläthers (XXVIII)

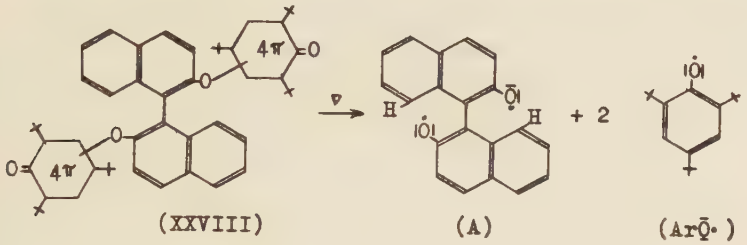
Unterwirft man (XXVIII) einer Vakuumsublimation bei 170° Badtemperatur, dann entsteht ein Sublimat, das sich mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol als identisch erweist. Die Ausbeute beträgt ca. 60 % der theoretisch erwarteten Menge. Die Umkristallisation des Sublimationsrückstandes aus Benzol liefert in über 60 proz. Ausbeute eine gelbe, kristalline Substanz. Sie schmilzt bei 235 - 236° und entspricht, wie Analyse, IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt zeigen, dem bereits von B ü n z l y u. D e c k e r[40], P u m m e r e r[1a,1] sowie C l e m o und S p e n c e[41] beschriebenen Binaphthylendioxyd (XXIX):



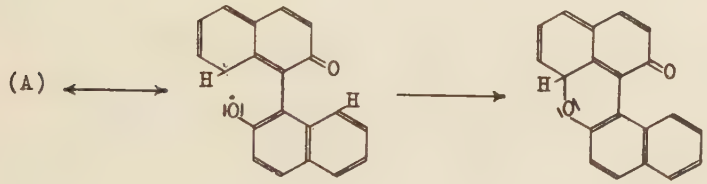
(XXIX)

Die Entstehung von (XXIX) aus dem Chinoläther (XXVIII) kann man sich nach den bisherigen Erfahrungen an Aroxylen wie folgt denken: Durch die Wärmewirkung zerfällt der

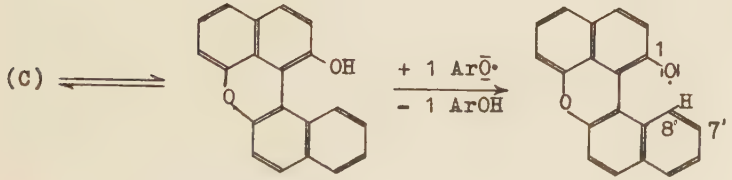
Chinoläther (XXVIII) wie die meisten Chinoläther des "Blauen Aroxyls" in die radikalischen Ausgangskomponenten.



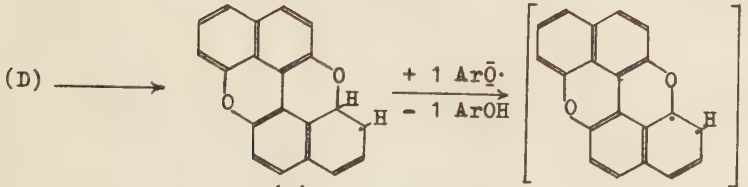
(XXVIII) (A) ($ArO\cdot$)



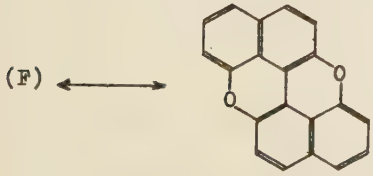
(B) (C)



(XIX) (D)

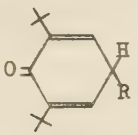


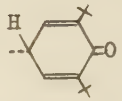
(E) (F)



(XXIX)

Der 8-Dinaphthol-Rest liegt dabei in einer Di-Aroxyl-Struktur (A) vor, die mit einer Ketomethyl-Aroxyl-Formel (B) mesomer ist, aus der heraus eine intramolekulare "Radikal-dimerisierung" zur Verbindung (C) erfolgt. (C) ist eine tautomere Form des Oxybinaphthylenoxyds (XIX) und dürfte sich wie analoge Verbindungen in der Benzolreihe





5f))

leicht in dieses System umlagern. Das so gebildete Oxybinaphthylenoxyd (XIX) dürfte nun mit der Hälfte des bei der Thermolyse entstandenen "Blauen Aroxyls" unter Rückbildung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol das entsprechende Oxybinaphthylenoxyd-Radikal (D) ergeben. Aus diesem Radikal könnte man in einem Schritt, nämlich durch Abstraktion eines Protons aus der 8'-Stellung mittels des "Blauen Aroxyls" und Bindungsausgleich des intermediären Kohlenstoff-Sauerstoff-Biradikals, zum Binaphthylendioxyd (XXIX) gelangen. Da nun allerdings die Abstrahierung von aromatisch gebundenem Wasserstoff durch "Blaues Aroxyl" bzw. andere 4- R - 2,6-di-tert.-butyl-phenoxyle nie beobachtet wurde, kann der eben vorgeschlagene Weg nur indirekt beschritten werden: Durch die Addition des Oxyl-Sauerstoffs in der 1-Stellung an die Doppelbindung zwischen $C_{7'}$ und $C_{8'}$ dürfte sich als sehr instabiles Zwischenprodukt ein C-Radikal der Art (E) bilden*), das nun am C-Atom 8' einen benzylartig-gebundenen Wasserstoff enthält. Die zweite Hälfte des durch Thermolyse entstandenen "Blauen Aroxyls" findet dann ein stärker gelockertes Wasserstoff-Atom vor**) und vermag dieses über das intermediäre Biradikal (F) zu abstrahieren, wobei die rücktreibende Aromatisierungstendenz einen wesentlichen Beitrag liefert.

*) Additionen von Aroxylen an die C=C-Doppelbindung sind bekannt, vgl. Lit. 1k) u. 42).

**) Dehydrierungen von benzylartigen Kohlenwasserstoffen mit Polyhalogenphenoxylen wurden gefunden, vgl. R.REED jr.43).

δ) Synthese des Binaphthylendioxyds (XXIX) aus Oxybinaphthylenoxyd (XIX) *)

Um die Richtigkeit des unter Abschnitt γ) vorgeschlagenen Reaktionsweges zu prüfen, wird in einem gesonderten Versuch (XIX) mit 2 Mol "Blauem Aroxyl" umgesetzt. Nach mehrtägigem Stehen der Reaktionslösung scheidet sich eine hellgrüne Substanz aus, die nach Umkristallisation aus Benzol/Methanol bei 235 - 236° schmilzt. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum beweisen die Identität mit dem durch thermische Zersetzung des Chinoläthers (XXVIII) gewonnenen Binaphthylendioxyd (XXIX).

Ein gemischter Chinoläther von Oxybinaphthylenoxyd mit "Blauem Aroxyl", wie er von R i e c h e u. L a n d b e c k[44b] beschrieben wurde, bzw. eine Dimerisierung des Oxybinaphthylenoxyds zu einem einfachen Chinoläther, wie sie PUMMERER und F r a n k f u r t e r[1a] mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) erhielten, scheint unter unseren Bedingungen wenig begünstigt zu sein.

ε) Weitere Dehydrierungsreaktionen am ß-Dinaphthol (XVIII)

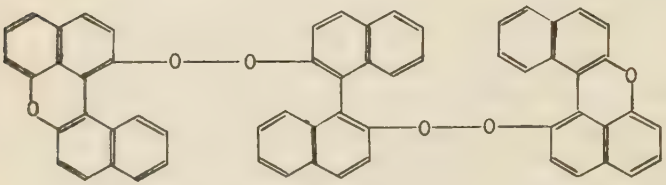
Wendet man bei der Dehydrierung von (XVIII) ein Aroxyl, wie das 2,4,6-Tri-phenyl-phenoxyl[10a] an, das erfahrungsgemäß nur in seltenen Fällen zur Bildung gemischter Chinoläther[10c] führt, dann lässt sich kein (XXVIII) analoger gemischter Chinoläther fassen, sondern nur Binaphthylendioxyd (XXIX) als Endprodukt isolieren. Solche Aroxyle erweisen sich somit wie das bereits von PUMMERER[1a,1i] zur Synthese von Binaphthylendioxyd aus ß-Dinaphthol angewandte Silber-(I)-oxyd lediglich als reine Dehydrierungsmittel.

---

*) zur Bezeichnung s.Lit.[1a].

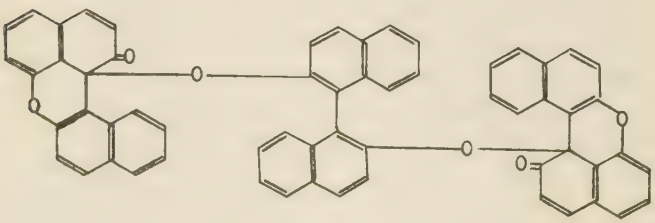
7) Zur Problematik der PUMMERER'schen "ß-Dinaphthoxyle"

Während ich bei der Dehydrierung des ß-Dinaphthols(XVIII) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl praktisch quantitativ den gemischten Chinoläther (XXVIII) bzw. mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl und Silber-(I)-oxyd das Binaphthylendioxyd (XXIX) erhalte, gelangten P u m m e r e r u. R i e c h e[11] bei der Dehydrierung des ß-Dinaphthols mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung zu einer trimeren Verbindung (XXX), der sie die Struktur eines "aromatischen" Peroxyds (XXXa) zuschrieben.



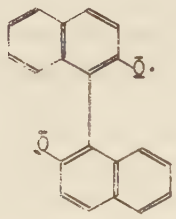
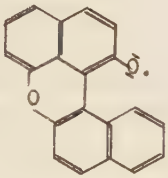
(XXXa)

Bei einer Nacharbeitung der damaligen Versuche konnten R i e c h e u. Mitarb.[44b] neuerdings feststellen, dass diese Verbindung in Übereinstimmung mit unseren Befunden an dimeren Aroxylen und Phenanthroxylen Chinolätherstruktur besitzt. Eine der möglichen Strukturen sei im folgenden angegeben, wobei es noch ungeklärt ist, an welchen C-Atomen die chinolide Verknüpfung erfolgt.



(XXXb)

(XXX) soll in Lösung unter Bildung tieffarbiger Radikale (A) und (D) dissoziieren [1i,1j] (zur Bezeichnung vgl. Formelschema S. 23).

(XXX) i.Lösg.  + 2 

(A) (D)

Eine Prüfung dieser Behauptung lässt sich heute mit Hilfe der EPR-Methode durchführen. Bei eigener EPR-Untersuchung*) an dem in Benzol gelösten (XXX) erhalten wir ein Signal mit einer Hyperfeinstruktur von 3 Linien der relativen Intensität 1 : 2 : 1 und einer Aufspaltung von 2,5 Oe. Inzwischen wurden diese Befunde von F a r m e r [45] und R i e c h e [44a] bestätigt. Allerdings weisen unsere Befunde auf eine wesentlich geringere Radikaldissoziation (ca. 10 %) des Chinoläthers (XXX) in Benzol hin, als von R i e c h e [44a] (90 % in 10^{-2} mol.$CHCl_3$-Lösung) angegeben wurde. Infolge nur teilweise aufgelöster Hyperfeinstruktur kann durch die EPR-Messung allein nicht entschieden werden, ob tatsächlich ein Radikal der Art (D) (nach FARMER nur Radikal (D)) oder gar (A) vorliegt, oder ob die Aufspaltung durch komplizierter gebaute Verbindungen (Zersetzungsprodukte) vorgetäuscht wird. Insbesondere lässt sich bei der unter α) beschriebenen Umsetzung von "Blauem Aroxyl" mit ß-Dinaphthol (Chinoläther-bildung) das intermediäre Auftreten des von R i e c h e [44a] erneut postulierten Radikals (A) nicht nachweisen, was mit den Eigenschaften eines stabilen Sauerstoffbiradikals (vgl. das Tetra-phenyl-p-xylylen-4,4-bis-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl [50]) nicht zu vereinbaren ist. Auch die von R. M a y e r beobachtete geringe Bildung des Chinoläthers (XXVIII) bei der Reaktion einer Lösung von (XXX) mit

*) Unveröffentlichte Beobachtung von E.MÜLLER u. R.MAYER.

"Blauem Aroxyl" kann nicht ohne weiteres als Beweis für das Vorhandensein eines derartigen Biradikals (A) gewertet werden, da dieser auch aus "Blauem Aroxyl" und dem bei der Zersetzung der radikalischen Dissoziationsprodukte des Chinoläthers (XXX) möglicherweise aufgetretenen ß-Dinaphthol entstanden sein könnte. In Übereinstimmung dazu zersetzen sich nach eigenen Befunden diese Lösungen selbst unter Stickstoff rasch, wobei tatsächlich aufgrund IR-spektroskopischer Befunde eine freie Hydroxylgruppe auftritt.

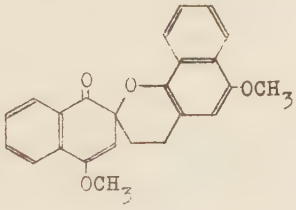
Es lässt sich also feststellen, dass der von P u m m e r e r[11] erstmals dargestellten Verbindung (XXX) in Lösung zwar Radikalnatur zukommt, dass es sich hierbei jedoch keinesfalls um ein stabiles Sauerstoffradikal (Naphthoxyl) handeln kann. Ferner ist die angenommene Peroxyd-Struktur des trimeren Dehydrierungsproduktes (XXX) aufzugeben und durch eine Chinolätherstruktur zu ersetzen.

Zusammenfassung

Die Dehydrierung der ß-Naphtholderivate 6-Trityl-naphthol-(2), 2,2'-Dihydroxy-dinaphthylmethan und 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (ß-Dinaphthol) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl ergeben in sehr guter Ausbeute die gemischten Chinoläther (XXV), (XXVI) und (XXVIII). Im Gegensatz zu der noch zu beschreibenden Dehydrierung von 1-Trityl-naphthol-(2) und 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2), bei der keine gemischte Chinolatherbildung beobachtet wird, verhalten sich die obengenannten Stoffe bei der Dehydrierung mit "Blauem Aroxyl" wie das unsubstituierte ß-Naphthol; d.h. eine sterische Behinderung der Chinolätherbildung ist augenscheinlich nicht vorhanden. Am Beispiel des Chinoläthers (XXVIII) wird gezeigt, dass die reduzierende Spaltung in ß-Dinaphthol und 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol erst bei höherer Temperatur mit Natriumjodid in Eisessig gelingt, während er bei Zimmertemperatur gegen katalytischem Wasserstoff beständig ist. Die thermische Zersetzung von (XXVIII) im Vakuum liefert 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol und Binaphthylendioxyd. Ein Reaktionsmechanismus zur Bildung von (XXIX) wird vorgeschlagen und wahrscheinlich gemacht.

2. Naphthole, welche zu inneren Chinoläthern dimerisieren

Bereits auf Seite 20 wurde in anderem Zusammenhang über einen inneren Chinoläther berichtet. Ein weiteres Beispiel für diese Stoffklasse stellt das Dehydrierungsprodukt (XXXI) von 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXb) dar, das man bei der Umsetzung des genannten Naphthols mit "Blauem Aroxyl" im Molverhältnis 1 : 2 in 90 proz. Ausbeute erhält (s.Reaktionsschema S.30).



(XXXI)

a) Zur Konstitution des Dehydrierungsproduktes (XXXI)

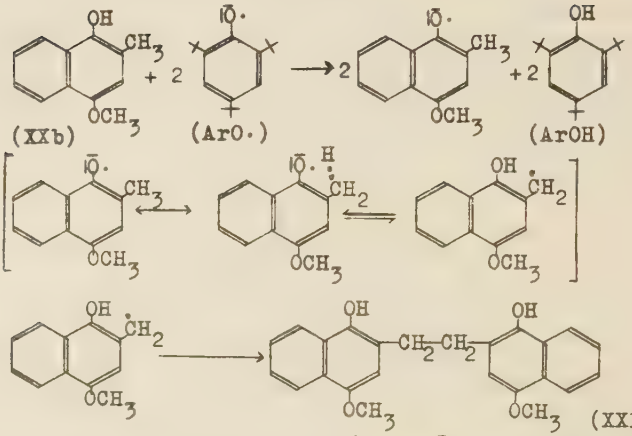
Die Struktur (XXXI) eines inneren Chinoläthers für das Dehydrierungsprodukt von (XXb) lässt sich aus folgenden Beobachtungen ableiten:

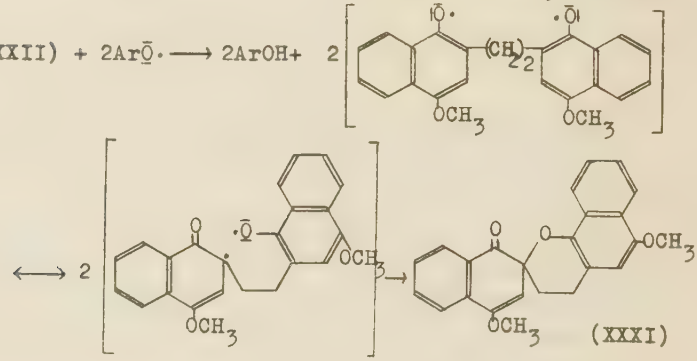
Das IR-Spektrum zeigt keine Hydroxylbande mehr, dagegen eine ausgeprägte und sehr scharfe Bande bei 5,92 μ (1689 cm^{-1}), die nach unseren Erfahrungen auf das Vorliegen eines o-Cyclohexadienon-Systems hinweist[5j]. Zwei zusätzliche Banden bei 8,17 μ (1224 cm^{-1}) und 10,96 μ (912 cm^{-1}) lassen sich der Ätherbindung zuordnen.

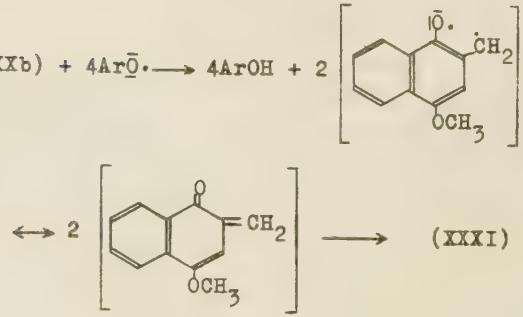
Auch die gelbe Farbe, das Schmelzverhalten (s.S. 92) der Verbindung (Schmp. 194 - 198°) sowie Analyse und Molgewicht und insbesondere die unter c) beschriebenen Umsetzungen lassen keinen Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Konstitution (XXXI) eines inneren Chinoläthers.

b) Deutung des Reaktionsverlaufes

Reaktionsschema

(1) 

(2) 

(3) 

Die Dehydrierung des 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1)(XXb) mit "Blauem Aroxyl" dürfte demzufolge unter Dimerisierung des primären instabilen Naphthoxyls über die Seitenkette unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung ablaufen (vgl. Reaktionsschritt (1)). Derartige Reaktionen (intramolekularer Übergang eines Sauerstoffradikals in ein Benzylradikal) sind in der Phenolreihe mehrfach beschrieben worden[5j,51,46]. Das nach Reaktionsschritt (1) entstandene Bisnaphthol (XXXII) wird durch "Blaues Aroxyl" weiterdehydriert, wobei intermediär möglicherweise ein Biradikal entsteht. Ein solches Biradikal könnte analog zu dem Methylenbisnaphthol (XVII) (vgl. S. 19) mit weiterem "Blauem Aroxyl" den gemischten Chinoläther ergeben. Im vorliegenden Falle erfolgt jedoch sofort ein Ausgleich zum inneren Chinoläther (Reaktionsschritt (2)). Die denkbare Bildung des Peroxyds*) unter Sauerstoff-Sauerstoff-Verknüpfung kann aufgrund des IR-Spektrums (chinolide Bande bei 5,92 μ (1689 cm^{-1})) ausgeschieden werden.

Die Entstehung des Chinoläthers (XXXI) durch Diensynthese[47] über ein intermediäres Chinomethid gemäß Schritt (3) des Formelschemas lässt sich nicht mit völliger Sicherheit ausschliessen, ist aber bei Berücksichtigung des Befundes auf Seite 32, Abschnitt ß) unwahrscheinlich.

---

*) Rein aromatische Peroxyde sind überdies bis heute noch nicht gefunden worden. Die in der Literatur gegebenen Beispiele sind unrichtig. So konnte gezeigt werden, dass die GOLDSCHMIDT'schen Phenanthroxyl-Dimeren (s.S.4), das DIMROTH'sche Triphenylphenoxyl-Dimere und wie auf S.26 erwähnt, das PUMMERER'sche Trimere (XXX) keine Peroxyd- , sondern Chinoläther-Struktur aufweisen.

c) Eigenschaften des inneren Chinoläthers (XXXI)

α) Reduktion von (XXXI) mit Lithiumalanat

Die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf die ätherische Lösung von (XXXI) führt bei Raumtemperatur in guter Ausbeute zu nadeligen Kristallen vom Schmp. 182,5 - 183° (aus Eisessig). Dieselbe Verbindung erhält man auch bei der katalytischen Hydrierung von (XXXI) in Benzol.

Nach IR-Spektrum (keine chinolide Bande, jedoch scharfe Hydroxylbande bei 2,87 μ (3484 cm^{-1})), ZEREWITINOFF-Bestimmung (105 % des berechneten Methans) und Analyse handelt es sich bei dem Reduktionsprodukt um das Äthylenbisnaphthol (XXXII) (vgl. Formelschema S. 30).

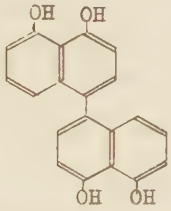
ß) Dehydrierung des Bisnaphthols (XXXII) mit "Blauem Aroxyl"

Die Möglichkeit der Synthese des Bisnaphthols (XXXII) nach Abschnitt α) gestattet nun eine Prüfung des Reaktionsschrittes (2) (s.30). Lässt man nämlich 2 Mol "Blaues Aroxyl" auf 1 Mol(XXXII) unter Stickstoff einwirken, so erhält man nach der Aufarbeitung der roten Reaktionslösung in sehr guter Ausbeute eine hellgrüne Verbindung, die sich mit dem Chinolätherdimeren (XXXI) als identisch erweist.

3. Naphthole, die bei der Dehydrierung Bisnaphthole liefern

a) Dehydrierung von 1,8-Dihydroxynaphthalin (XXIV)

Während bei der Dehydrierung von (XXIV) (in Benzol) mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) sich momentan ein unansehliches, tiefschwarzes Produkt abscheidet, isoliert man bei der Umsetzung von (XXIV) mit 1 Äquivalent "Blauem Aroxyl" in 20 proz. Ausbeute einen fliedergrünen, amorphen Niederschlag, auf den im Abschnitt 5 (s.S. 65) noch ausführlich eingegangen wird. Aus dem Filtrat gewinnt man in ca. 70 proz. Ausbeute eine farblose, bei 220 - 225° (unter Zersetzung) schmelzende Substanz, die aufgrund ihrer Eigenschaften mit dem von A l l p o r t u. B u' L o o k[48] als Chromogen aus Daldinia-Sporophoren in minimaler Ausbeute und unter grossen Schwierigkeiten abgetrennten 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dinaphthyl (XXXIII) identisch ist



(XXXIII)

Zum Nachweis werden IR- und UV-Spektrum herangezogen, die mit den Angaben der genannten Autoren übereinstimmten. Über die bei 227 m μ (44052 cm^{-1}) gefundene, stark ausgeprägte Bande findet sich in der Literatur kein Hinweis. Ausserdem lässt sich die Verbindung (XXXIII) in das stabile Tetracetylderivat vom Schmp. 240 - 242° überführen. Der theoretisch mögliche Einbau des "Blauen Aroxyls" ist ausserdem dadurch auszuschliessen, dass das zugehörige Phenol zu 90 % in reiner Form zurückerhalten wird.

b) Dehydrierung von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2)(XVI)

α) Dehydrierung von (XVI) mit 1 Äquivalent Oxydans

In Benzol gelöstes (XVI) nimmt rasch 1 Mol "Blaues Aroxyl" auf. Die klare Lösung ist nach Zugabe der Radikallösung gelb gefärbt. Bei der Aufarbeitung isoliert man in 65 - 70 proz. Ausbeute ein farbloses Dehydrierungsprodukt (XXXIV) vom Schmp. 331 - 333°.

Zur nämlichen Verbindung gelangt man auch, allerdings in schlechterer Ausbeute, wenn man die Dehydrierung von 1 Mol (XVI) mit 1 Mol alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung in Methanol durchführt. Da sich die Verbindung, wie später beschrieben wird, durch die angewandten Oxydationsmittel weiterdehydrieren lässt, ist im vorliegenden Fall streng darauf zu achten, dass das Dehydrierungsmittel nur in äquivalenter Menge und nicht im Überschuss eingesetzt wird. Dies lässt sich einmal durch langsames Zutropfen des Oxydans, zum anderen durch Entfernung der gebildeten Substanz aus der Lösung erreichen. Aufgrund von Lösungsversuchen eignet sich zur Abscheidung des Dehydrierungsproduktes am besten Methanol.

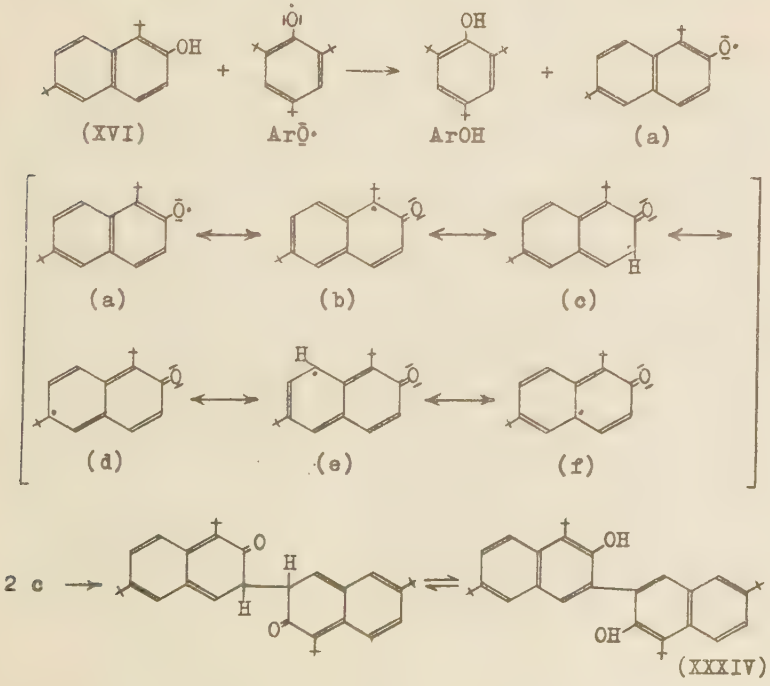
β) Konstitution des monovalenten Dehydrierungsproduktes von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI)

Aufgrund der Elementaranalyse und der Molgewichtsbestimmung in Campher (Camphen, Benzol und Dioxan scheiden wegen der geringen Löslichkeit aus) muss das nach α) erhaltene Dehydrierungsprodukt als ein Dimeres des 1,6-Di-tert.-butyl-naphthols-(2) (XVI) aufgefasst werden. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOFF (98 % des für eine Hydroxylgruppe pro Naphthalinrest erwarteten Methans) und die weitgehende Übereinstimmung des IR-Spektrums mit demjenigen von (XVI) (insbesondere das Auftreten der Hydroxylschwingung bei 2,87 μ (3484 cm^{-1})) lassen auf ein Bisnaphthol, d.h. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung, schliessen.

Die im nachstehenden Reaktionsschema aufgezeigten mesomeren Formen machen verständlich, dass eine Dimerisation zu dem Bisnaphthol nur in den Stellungen 1, 3, 6, 8 und 10

wahrscheinlich ist (vgl. auch Lit.[49]). Die 4-Stellung als Kondensationsstelle ist aus theoretischen Gründen (Unmöglichkeit der Bildung eines intermediären meta-chinoliden Produktes) auszuschliessen. Die Positionen 1, 6 und 10 scheiden aus, da an ihnen kein Wasserstoff verfügbar ist, der den Übergang des primär chinoliden Dimerisierungsproduktes in das Bisnaphthol-System bewirken könnte; einer Dimerisation über die 10-Stellung dürften weiterhin sterische Gründe entgegenstehen. Es verbleiben also die Positionen 3 und 8 für die Verknüpfung der beiden Naphtholreste. Wie Studien am Kalottenmodell eindeutig zeigen, bleibt wegen sterischer Behinderung der 8-Stellung nur der Kohlenstoff (3) als die einzig mögliche Kondensationsstelle übrig.

In Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen bei der Herstellung von di-tert.-butylierten Bisphenolen[5j] dürfte der Dehydroverbindung die Struktur (XXXIV) zukommen; die monovalente Dehydrierung des Naphthols (XVI) beispielsweise mit "Blauem Aroxyl", muss dann nach folgendem Schema ablaufen:



Dieser Deutung des Reaktionsgeschehens wird auch der Befund gerecht, dass im Falle der monovalenten Dehydrierung mit "Blauem Aroxyl" das entstandene 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol fast quantitativ abgetrennt werden konnte; also kein Einbau des Aroxyls unter Chinolätherbildung erfolgt.

Das Bisnaphthol (XXXIV) reagiert infolge sterischer Behinderung der Hydroxylgruppe nicht mit Diazomethan.

γ) Dehydrierung des Naphthols (XVI) mit 2 Äquivalent Oxydans

Behandelt man 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI), wie auf Seite 34 beschrieben, aber jetzt mit 2 Äquivalent "Blauem Aroxyl", dann wird das 1. Äquivalent unter Entfärbung rasch verbraucht. Das 2. Äquivalent wird langsam aufgenommen. Gegen Ende der Zugabe färbt sich die Mischung momentan tiefrotviolett.

EPR-Messung dieser Mischung

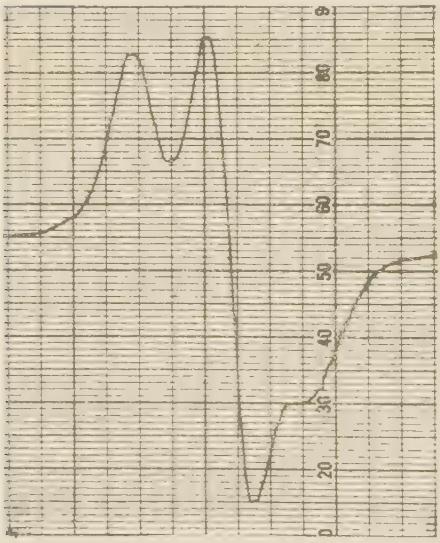


Abb. 1

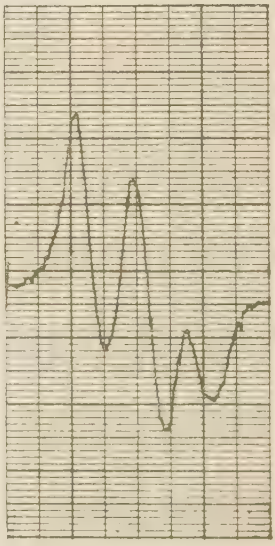


Abb. 2

Bei der EPR-Messung dieser tiefgefärbten Lösung erhält man ein starkes, jedoch unsymmetrisches Signal (Abb. 1). Im Verlauf von 24 Stunden vermindert sich die Intensität auf 5 - 10 % des Anfangswertes. Dabei spaltet das Signal in zwei unsymmetrische Banden auf (Abb. 2). Da die Aufspaltung des zuerst gemessenen Signals etwa der des "Blauen Aroxyls" entspricht, ist es wahrscheinlich, dass die Unsymmetrie desselben durch ein Gemisch von "Blauem Aroxyl" mit radikalischem Dehydrierungsprodukt bedingt ist. Im Falle der späteren EPR-Messung ist die Aufspaltung geringer geworden, d.h. es dürfte überhaupt kein oder wenig "Blaues Aroxyl" in der Lösung vorliegen.

Bei mehrwöchigem Stehen der obengenannten rotvioletten Lösung (eigenartiges Farbenspiel, u.a. blaue Fluoreszenz) scheidet sich in 15 - 20 proz. Ausbeute ein gelbes, kristallines Dehydrierungsprodukt (XXXV) vom Schmp. über 365° direkt analysenrein aus. Aus dem Filtrat isoliert man weitere 20 % an reiner und etwa 30 % an verunreinigter Dehydroverbindung (XXXV). Das "Blaue Aroxyl" findet man quantitativ in Form des entsprechenden Phenols wieder.

Auch bei der Einwirkung von 2 Mol "Blauem Aroxyl" auf 1 Mol Bisnaphthol (XXXIV) (S. 35) färbt sich die Mischung gegen Ende tiefrotviolett und nach mehrtägigem Stehen (Farbenspiel!) gewinnt man aus der hellgrün-fluoreszierenden Reaktionslösung in etwa 15 proz. Ausbeute einen kristallinen Stoff, der oberhalb 365° schmilzt und mit dem eben beschriebenen Dehydroprodukt (XXXV) identisch ist. Auch hier wird das eingesetzte "Blaue Aroxyl" als 2,4,6-Tritert.-butyl-phenol isoliert.

In ähnlicher Ausbeute isoliert man (XXXV) bei der Einwirkung von 3 Mol "Blauem Aroxyl" auf 1 Mol Naphthol (XVI), wobei ein Teil des Radikals nicht entfärbt wird.

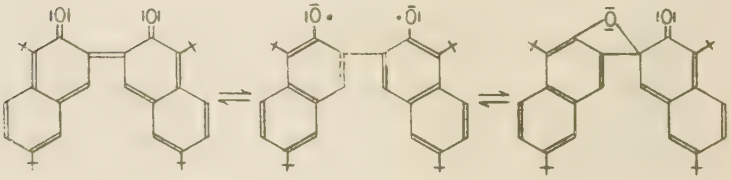
δ) Dehydrierung des Bisnaphthols (XXXIV) mit überschüssigem Oxydans

Bei der Dehydrierung einer benzolischen Lösung von (XXXIV) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung färbt sich die organische Phase augenblicklich tiefrotorange; nach 12 Stunden ist Aufhellung nach gelb eingetreten. Die Aufarbeitung ergibt jedoch nicht die Verbindung (XXXV), sondern einen nichtkristallinen Stoff unbekannter Konstitution.

Nach der Auftaumethode[5m)] erhält man aus dem Bisnaphthol (XXXIV) mit Bleidioxyd eine gelborangegefärbte Lösung geringerer EPR-Intensität. Die Aufspaltung entspricht dem EPR-Signal auf Abb.2; eine Zuordnung ist allerdings nicht möglich (Gesamtbreite 5,5 Oe).

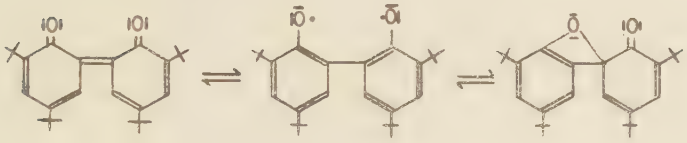
ε) Zur Konstitution der Dehydroverbindung (XXXV)

Da sich (XXXV) nicht nur durch Einwirkung von 2 Mol "Blauem Aroxyl" auf 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2)(XVI), sondern auch durch weitere Dehydrierung des Bisnaphthols (XXXIV) bildet, sollte man in Analogie zur Dehydrierung von 2,4-Di-tert.-butyl-phenol[5j)] auch für (XXXV) die Konstitution eines inneren Chinoläthers (C) annehmen, der mit einem Biradikal (B) bzw. Diphenochinon (A) im Gleichgewicht stehen könnte:



(A) (B) (C)

in Analogie zu 2,4-Di-tert.-butyl-phenol



(A') (B') (C')

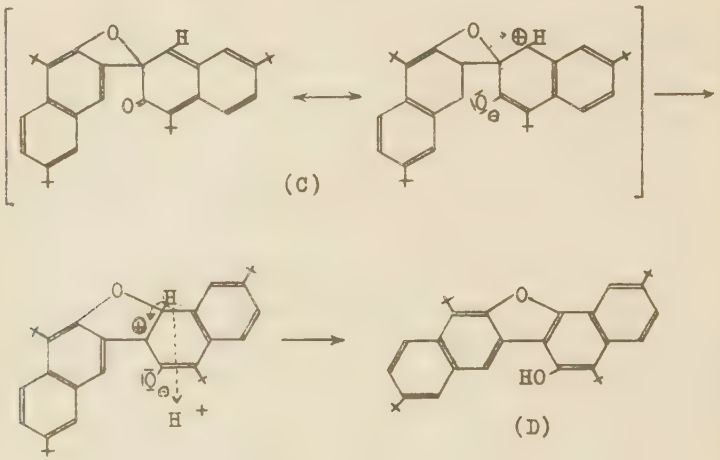
Die bei der Dehydrierung zwischendurch zu beobachtende Rotviolettfärbung sowie die EPR-Aktivität der Lösung dürfen nach den Befunden am 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5',-tetra-tert.-butyl-diphenyl[5j] als Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahme angesehen werden.

Jedoch kann (XXXV) mit dem inneren Chinoläther (C) nicht identisch sein, wie schon daraus hervorgeht, dass diese Dehydroverbindung sich erst nach längerem Stehen aus der anfänglich rotvioletten Lösung abscheidet. Auch besitzt das IR-Spektrum von (XXXV) kein für die Formel (C) charakteristisches, chinolides Doppelbandensystem bei 6 μ (1667 cm^{-1}) [5j]; eine Hydroxylbande ist andererseits nicht mehr vorhanden. Demgemäß tritt bei der Einwirkung von katalytischem Wasserstoff auf in Benzol gelöstes (XXXV) keine Reduktion ein.

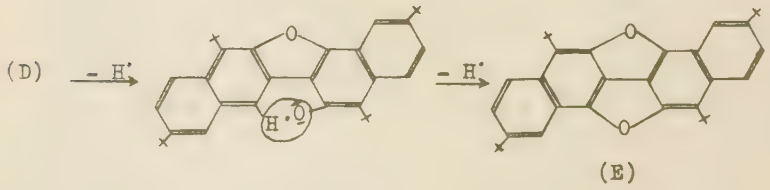
Bei der Dehydroverbindung (XXXV) dürfte es sich wohl um ein Umwandlungs- oder Folgeprodukt des inneren Chinoläthers (C) handeln. Tatsächlich muss man aufgrund der Elementaranalyse die Abstrahierung von drei Wasserstoffen pro Naphtholeinheit annehmen, d.h. als Bruttoformel ergibt sich $(C_{18}H_{21}O)_n$.

Ein Tri-tert.-butyl-phenoxyl-Rest ist also nicht in das Molekül eingebaut worden (das "Blaue Aroxyl" wirkt bei den sterisch gehinderten ß-Naphtholverbindungen ausschliesslich dehydrierend).

Es muss also dem Naphtholsystem ein weiterer Wasserstoff entzogen worden sein. Dies ist folgendermaßen denkbar:

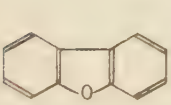
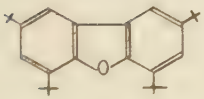


Dabei würde sich der innere Chinoläther (C) zunächst in ein Hydroxybenzofuran-Derivat (D) umlagern. Derartige Umlagerungen wurden inzwischen von S c h u l t e - F r o h l i n d e[50a] an Ortho-Naphthochinon-Verbindungen bei Lichteinwirkung mehrfach beobachtet. Das Hydroxybenzofuran-Derivat (D) könnte von noch vorhandenem "Blauen Aroxyl" bzw. von dem Biradikal(B) zu einem zweifachen Dibenzofuran (E) weiter dehydriert werden:



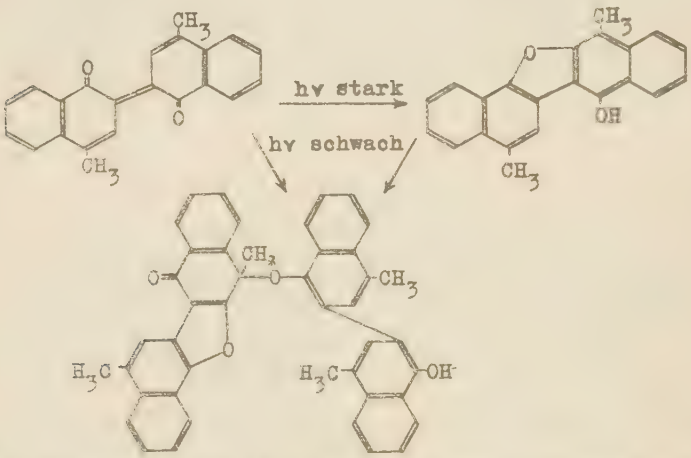
Gegen die Annahme der Struktur (E) für die Dehydroverbindung (XXXV) spricht nun allerdings das UV-Spektrum, das anderen Dibenzofuranverbindungen sehr unähnlich ist, mit demjenigen des Binaphthylendioxyds (XXIX) dagegen eine verblüffende Ähnlichkeit zeigt (s.Tab. 4). Auch die Molekulargewichtsbestimmung in Campher stimmt mit einer Formulierung (E) nicht überein, da sie den doppelten Wert ergibt.

Tabelle 4

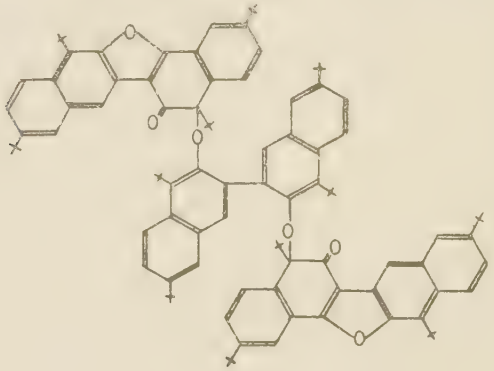
Verbindung	UV-Spektrum in Dioxan
Dehydroverbindung (XXXV)	Hauptmaxima bei 231, 410 u. 436 mμ schwache Maxima bei 256 u. 387 mμ
Binaphthylendioxyd(XXIX)	Hauptmaxima bei 226, 413 u. 440 mμ schwache Maxima bei 251 u. 389 mμ
	Hauptmaxima bei 219 mμ schwache Maxima: 250, 281 u. 286 mμ von 340 - 900 mμ keine charakteristische Bande.
	Hauptmaxima aufgelöst in schlecht ausgeprägte Banden: 218 u. 226 mμ schwache Maxima bei 256 u. 286 mμ kein Maximum von 340 - 900 mμ

Einen Hinweis für die wirkliche Struktur von (XXXV) bieten kürzlich bekanntgewordene Beobachtungen von S c h u l t e - F r o h l i n d e[50b], wonach sich bei schwacher Belichtung (meine Bedingungen: diffuses Tageslicht während mehrerer Wochen!) von 4,4'-Dimethyl-naphthalinindigo, das anfänglich

gebildete, bereits obenerwähnte Hydroxybenzofuran mit unverändertem Indigo zu einer Folgeverbindung (F) mit andersartigem UV-Spektrum umsetzt, die der Autor allerdings nicht kristallin erhalten konnte:

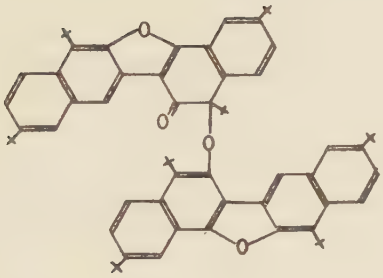


Da das IR-Spektrum des Dehydroproduktes (XXXV) jede Andeutung einer Hydroxylbande vermissen lässt, müsste meine Verbindung als (G)*) oder (H) formuliert werden:



(G)

*) Man beachte die Analogie zu dem gemischten "Peroxyd" von PUMMERER (s.S. 26).



(H)

Nur die Chinolätherstruktur (H) trägt den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung (Tetrameres des Naphthols(XVI)), dem IR- und dem UV-Spektrum Rechnung. Die Bande bei 6,12 μ (1634 cm^{-1}) müsste dann der Ketogruppe zugeordnet werden (vgl. die Ketobande in meinen Beispielen S. 47).

c) Dehydrierung von 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV)

Nach den Erfahrungen am 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI) schien es von Interesse, das Verhalten eines ß-Naphthols mit nur einer raumerfüllenden Gruppe, und zwar in 1-Stellung, gegenüber Oxydantien zu untersuchen, um so den Einfluss der "abgelegenen" 6-Stellung auf den Dehydrierungsverlauf und damit auf die Art der Reaktionsprodukte kennenzulernen. Aus praktischen Gründen wurde das 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV) ausgewählt.

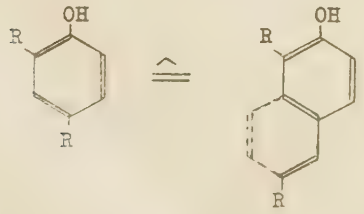
Die Einwirkung von "Blauem Aroxyl" auf (XIV) im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 2 : 1 führt stets nur zu starkgefärbten Stoffen, die nicht kristallin erhalten werden konnten.

Zunächst lässt sich ein Einbau von "Blauem Aroxyl" in die Dehydrierungsprodukte in Übereinstimmung mit den sonstigen Erfahrungen an gehinderten Hydroxygruppen mit Sicherheit ausschliessen, da das zugehörige 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol in guter Ausbeute rückgebildet wird. Die IR-spektroskopische Untersuchung ergibt für das monovalente Dehydrierungsprodukt

(1 Mol "Blaues Aroxyl") keine Übereinstimmung mit dem 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV) oder dem Bisnaphthol (XXXIV). Die Hydroxylgruppe bei 2,87 μ (3484 cm^{-1}) erscheint stark reduziert. Die Entstehung eines (XXXIV) analogen Bisnaphthols darf daher ausgeschlossen werden. Das IR-Spektrum des violetten, divalenten Dehydrierungsproduktes (2 Mol "Blaues Aroxyl") stimmt bis auf das Fehlen der Hydroxylschwingung sowie der starken Bande bei 6,12 μ (1634 cm^{-1}) mit dem obengenannten aus der monovalenten Dehydrierung völlig überein. Da sich der violette Stoff weder mit Natriumdithionit noch mit katalytischem Wasserstoff reduzieren lässt, scheiden sowohl theoretisch mögliche, über die 3- oder 6-Stellung C-C-verknüpfte, chinonartige Dimere als auch die Bildung des o-Naphthofuchsons (s.S. 12) aus.

Die Dehydrierungsprodukte besitzen möglicherweise polymere Strukturen und könnten deshalb auch im Rahmen der Gruppe 5 erwähnt werden. Da sie aber nicht mehr untersucht wurden, soll die Dehydrierung des 1-Trityl-naphthols-(2) (XIV) im Anschluss an die Dehydrierung des 1,6-Di-tert.-butyl-naphthols-(2) (XVI) beschrieben werden.

Meine Befunde zeigen deutlich, dass der 6-Stellung im ß-Naphthol-System eine grosse Bedeutung für den Dehydrierungsverlauf zukommt. Sie entspricht demnach der 4-Stellung im Phenol-System und kann in erster Näherung als "vinyloge Para-Stellung" behandelt werden.



Zusammenfassung

Raumerfüllende Substituenten in der 1- und 6-Stellung von ß-Naphthol reichen nicht aus, um bei der Dehydrierung ein stabiles ß-Naphthoxyl zu bilden (im Gegensatz zu dem 2,4-disubstituierten 2,4-Di-trityl-naphthol-(1)). Vielmehr findet man bei äquimolarem Umsatz des 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl ein über die 3-Stellung verknüpftes Dinaphthol (XXXIV), das bei Einwirkung von weiterem Aroxyl und diffusem Tageslicht in ein "Tetrameres" des Naphthols übergeführt wird, dessen Konstitution als ein einfacher Chinoläther aus 2 Naphthofuranoxyl-Resten gedeutet werden konnte.

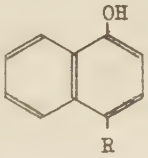
Sterische Hinderung in 1-Stellung z.B. beim 1-Trityl-naphthol-(2) reicht noch nicht aus, um die Bisnaphthol-bildung zu erzwingen, wohl aber um den Einbau des "Blauen Aroxyls" unter Bildung eines gemischten Chinoläthers zu vermeiden.

4. Naphthole, die sich zu dimeren Chinonen oxydieren lassen

a) Darstellung von 4,4'-disubstituierten 2,2'-Dinaphthyl-chinonen-(1,1')

Die bei der Dehydrierung von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI) beobachtete Kondensation über die 3-Stellung zu einem weiter dehydrierbaren Bisnaphthol (XXXIV) führte zu Versuchen, deren Ziel es war, eine derartige Reaktion auch an α-Naphtholderivaten mit freier 2-Stellung zu finden. Dieser Zielsetzung kommt das 4-substituierte α-Naphthol-System insofern entgegen, als es sich in erster Näherung wie ein 2,4-disubstituiertes Phenol verhält, bei dem ähnliche Dimerisierungen bereits früher beschrieben wurden[5j].

Um dies zu prüfen, wurden nachfolgende 4-substituierte α-Naphthole



R = OCH_3 (XXa)
R = C_6H_5 (XXI)
R = Cl (VIIIa)

vorzugsweise mit "Blauem Aroxyl" dehydriert. Wendet man dieses Dehydrierungsmittel im Molverhältnis 2 : 1 (2 Mol Aroxyl auf 1 Mol Naphthol) an, so färbt sich bei langsamer Zugabe im Falle der Naphthole (XXa) und (XX) die Reaktionslösung bald tiefblau, bei sehr schneller Zugabe im Falle der Verbindung (VIIIa) nach kurzer Entfärbung gegen Ende rasch violettblau (vgl. auch S. 56). Im Falle der Verbindung (XXa) scheiden sich bereits beim Zutropfen des "Blauen Aroxyls" violette Nadeln aus. Bei sämtlichen Naphtholen isoliert man bei der Aufarbeitung neben 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol in guten Ausbeuten (bei (XXa) und (XXI)) violette, filzige, bei (VIIIa) in mässiger Ausbeute tiefdunkle Kristallnadeln*). Das aus 4-Methoxy-naphthol-(1) (XXa) entstandene Dehydrierungsprodukt (XXXVI) ist nach IR-, UV-Spektrum und Mischschmelzpunkt mit dem bereits von R u s s i g[51]**) und G o l d s c h m i d t[52]) beschriebenen indigoiden Farbstoff (XXXVI) identisch.

*) Die Dehydrierung der Verbindungen 4-Brom-naphthol-(1)(VIIIb) und 4-Trityl-naphthol-(1) (XII) mit "Blauem Aroxyl" liefert nicht die entsprechenden Chinone (s.Versuchsteil).

**) RUSSIG nahm für seinen aus (XXa) mit $FeCl_3$, Luftsauerstoff oder $K_3Fe(CN)_6$ erhaltenen, aus Pyridin oder Eisessig in prachtvollen blauen Prismen kristallisierenden Stoff die Struktur eines "Peroxyds" an.

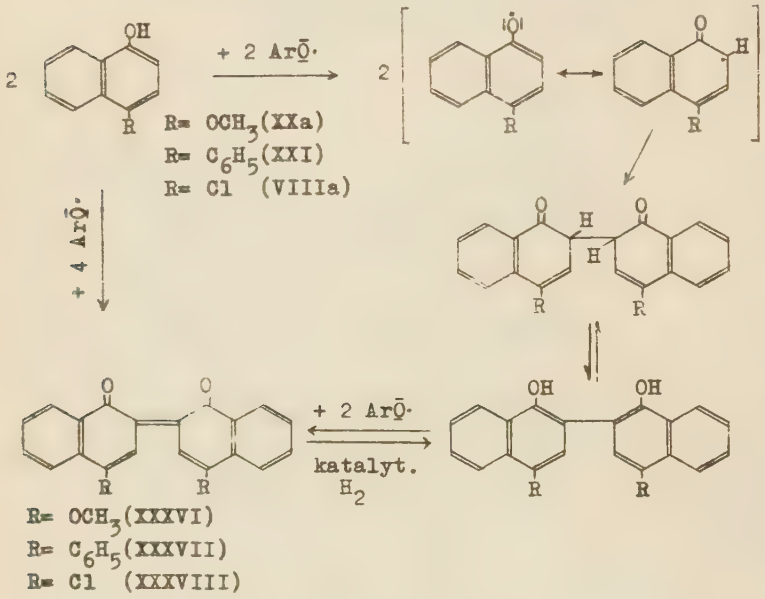
Die IR- und UV-Spektren der analogen 4,4'-Dichlor-(XXXVII) und 4,4'-Diphenyl-chinone (XXXVIII) entsprechen sich praktisch vollkommen, weisen aber im Vergleich zu den Spektren der Verbindung (XXXVI) stärkere Verschiebungen auf.

Tabelle 5

Verbindung	IR-Spektrum	UV-Spektrum
(XXXVI)	Bandenkomplex bei 6,26, 6,34 u. 6,43 μ	Maxima bei 207 - 208; 278 - 279, 615 - 620 mμ
(XXXVII)	Scharfe Bande bei 6,15 μ	Maxima bei 285 u. 580 mμ
(XXXVIII)	Scharfe Bande bei 6,13 μ	Maxima bei 283 u. 560 mμ
4,4'-Dimethyl-naphthalin-indigo 50a)		Maximum bei 283 mμ

Dies berechtigt jedoch nicht dazu den beiden genannten Chinonen (XXXVII) und (XXXVIII) eine andere Konstitution als der Verbindung (XXXVI) zuzuordnen. Sie dürfen ebenfalls als o-Diphenochinonderivate angesprochen werden. Für die Diphenochinonstruktur spricht die Übereinstimmung der charakteristischen Banden um 280 mμ (35710 cm^{-1}) im UV-Gebiet mit dem Befund von S c h u l t e - F r o h l i n d e[50a)] am 4,4'-Dimethyl-naphthalinindigo, ebenso wie die tiefe Farbe und die Reduzierbarkeit mit katalytischem Wasserstoff zu den entsprechenden Leukoverbindungen, denen in diesem Falle die Struktur von Bisnaphtholen zukommt und die sich bereits an der Luft teilweise zur indigoiden Verbindung regenerieren.

Die Dehydrierungsreaktion muss demnach folgendermaßen ablaufen:



Dabei würde das nach meiner Zielsetzung erwartete Bisnaphthol als Zwischenprodukt auftreten. Es müsste nun möglich sein diese Zwischenverbindung festzuhalten und sie anschliessend zu isolieren, wenn es gelänge, ihre Weiterdehydrierung zu verhindern. Dies lässt sich tatsächlich erreichen, wenn man nur ein Äquivalent "Blaues Aroxyl" anwendet.

Versetzt man z.B. das in benzolischer Lösung vorgelegte 4-Methoxy-naphthol-(1) (XXa) mit 1 Äquivalent "Blauem Aroxyl", so scheiden sich nach Stehen der Reaktionslösung neben tiefblauen Flocken, farblose Nadeln ab, die mit dem obenerwähnten, auch durch katalytische Hydrierung des indigoiden Stoffs (XXXVI) zugänglichen 4,4'-Dimethoxy-bisnaphthol identisch sind.

Zusammenfassung

Die mitgeteilten Befunde bestätigen im Prinzip die gesetzten Erwartungen und spiegeln die Analogie der 4-substituierten α-Naphthole zu den 2,4-disubstituierten Phenolen wieder. In beiden Fällen entstehen zunächst die Dihydroxyverbindungen, die bei der weiteren Dehydrierung Diphenochinonderivate (im Falle der α-Naphthole) bzw. innere Chinoläther (im Falle der 2,4-disubstituierten Phenole[5j,*)] ergeben.

Die Lösungen der beschriebenen Dinaphthochinonderivate sind allgemein gegen längeren Lichteinfluss zu schützen. Interessanterweise stellt die Synthese der chlorierten Diphenochinonverbindung (XXXVIII) aus dem entsprechenden α-Naphthol (VIIIa) mittels "Blauem Aroxyls" das einzige, bisher bekannte Beispiel dar, bei dem das Dehydrierungsprodukt das Halogen noch vollständig enthält und das kristallin erhalten werden konnte. Führt man die Dehydrierung beispielsweise mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III)[19)], durch, so enthält das ebenfalls tiefviolette, aber amorphe Dehydrierungsprodukt nur noch ca. 60 % des theoretisch zu erwartenden Halogens. In neuerer Zeit beschreiben S c h u l t e-F r o h l i n d e[50a)] die Dehydrierung von 4-Chlornaphthol-(1) mit Chromtrioxyd bzw. B r a c k m a n n u. H a v i n g a[53)] mit einem Kupfer-Pyridin- oder Kupfer-Collidin-Komplex. Die gleichfalls entstandene Verbindung (XXXVIII) enthält noch 95 bzw. 98 % des berechneten Chlors. Der Autor[50a)] führt die sehr schwierige Reinigung wegen der enormen Lichtempfindlichkeit im Dunklen durch. Über den Schmelzpunkt und die kristalline Beschaffenheit der Verbindung sind keine Angaben gemacht.

*) Bei 3, 4, 5-trisubstituierten Phenolen sollen sich nach SCHULTE-FROHLINDE 50d) diphenochinonartige Stoffe bilden.

b) **Darstellung von 3,3'-disubstituierten**

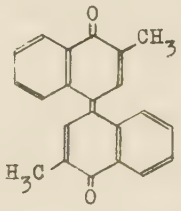
1,1'-Dinaphthyl-chinonen-(4,4')

Da sich, wie im voranstehenden Abschnitt a) gezeigt, das "Blaue Aroxyl" als vorzügliches Dehydrierungsmittel zur Darstellung von o-Diphenochinon-Derivaten erwiesen hat, erschien es reizvoll, dieses Agens auch zur Synthese von p-Diphenochinon-Verbindungen einzusetzen, die zwar auf andere Weise ebenfalls, jedoch nur nach einer gewissen Erfahrung in reproduzierbarer Form zugänglich sind.

Als Ausgangsverbindungen kommen hier besonders solche Naphthole in Frage, deren 2-Stellung besetzt, deren 4-Stellung jedoch frei ist. Als Beispiele werden im nachstehenden die Dehydrierungen von 2-Methylnaphthol-(1) (XXII), 2-Methoxynaphthol-(1) (XXIII) und 2-Chlornaphthol-(1) (IX) beschrieben.

α) Dehydrierung von 2-Methyl-naphthol-(1) (XXII)

Dieses Naphthol wurde bereits von L e s s e r[35] und später von C a s s e l b a u m[19] durch Chromtrioxyd in Eisessig in 20 proz. Ausbeute zum 3,3'-Dimethyl-1,1'-dinaphthyl-chinon-(4,4') (XXXIX) oxydiert.

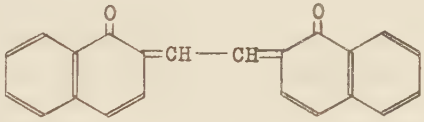


(XXXIX)

In besserer Ausbeute, jedoch in amorpher Form, soll (XXXIX) nach B r a d l e y u. W a t k i n s o n[54] durch Dehydrierung von 2-Methylnaphthol-(1) mit Azobenzol entstehen.

In eigenen Versuchen wurde das Naphthol (XXII) in Benzol mit einer 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-Lösung bekannten Gehaltes umgesetzt. Unter rascher Entfärbung des Radikals tritt bald eine tiefrote Farbe auf; die Zugabe des zweiten

Äquivalents verläuft langsam. Dabei scheidet sich bereits das Chinon (XXXIX) in kristalliner Form aus. Es wird über das zweite Mol Aroxyl hinaus noch Radikal aufgenommen; beim Molverhältnis (XII) : Ar = 1 : 2,75 tritt praktisch keine Entfärbung der blauen Radikallösung mehr ein. Die Gesamtausbeute an (XXXIX) beträgt hier nur 30 %, möglicherweise infolge von Parallelreaktionen über die Methyl-Seitenkette.(vgl. den Verlauf der Dehydrierung am 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) auf Seite 30). Die Bildung des Dibenzostilbenchinons (nicht isoliert)



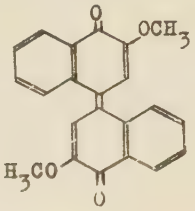
als Nebenprodukt könnte den Mehrverbrauch an "Blauem Aroxyl" über das Molverhältnis 1 : 2 hinaus verständlich machen.

Das Chinon (XXXIX) selbst fällt in glänzenden, kupferfarbenen Nädelchen an, während die entsprechenden o-Diphenochinonderivate violett oder tiefdunkel gefärbt sind. Es lässt sich mit katalytischem Wasserstoff und Natriumdithionit reduzieren. Seine Identifizierung erfolgte durch UV-spektroskopischen Vergleich (s.S. 112) mit einer nach C a s s e l b a u m hergestellten, authentischen Probe. Im neuaufgenommenen IR-Spektrum der Verbindung fehlt die scharfe Hydroxylbande bei 2,75 μ (3636 cm^{-1}), dagegen findet man eine ausgeprägte Bande bei 6,19 μ (1616 cm^{-1}), die der chinoiden Ketogruppe zugeordnet werden muss.

ß) Dehydrierung von 2-Methoxy-naphthol-(1) (XXIII)

Die Dehydrierung von (XXIII) mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) führt nach B e z d z i k und F r i e d l ä n d e r[37] bzw. C a s s e l b a u m[19] zu keinem reinen Produkt, mit Bleidioxyd[19] dagegen soll in

minimaler Ausbeute 3,3'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthyl-chinon-(4,4') (XL) entstehen.



(XL)

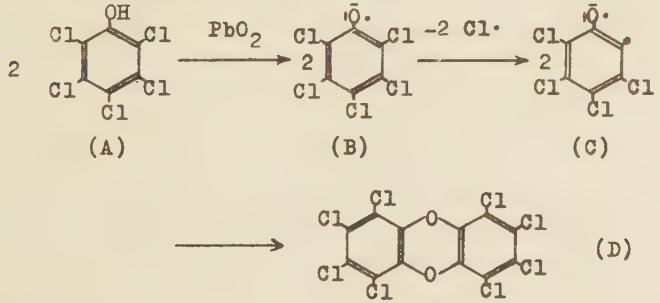
Da 2-Methoxy-naphthol-(1) (XXIII) nur in Lösung bekannt ist, konnte bei meinen Dehydrierungsversuchen die Ausbeute an Reaktionsprodukt bzgl. (XXIII) nicht absolut bestimmt werden. Deshalb wurde die nach C h a k r a v a t i (s.S.17) bereitete Lösung geteilt und je zur Hälfte mit Bleidioxyd bzw. "Blauem Aroxyl" wie üblich dehydriert und die hierbei erhaltenen Ausbeuten miteinander verglichen. Ein Überschuß an "Blauem Aroxyl" wurde bei der Umsetzung an der beginnenden Verfärbung der rotvioletten Lösung nach blauviolett erkannt. Bereits während der Zugabe der Radikallösung scheiden sich dunkelviolette Nädelchen (grüner Oberflächenglanz) vom Schmp. 244 - 244,5° aus, die mit dem Reaktionsprodukt des mit Bleidioxyd behandelten Anteils von (XXIII) vollkommen identisch sind und bezüglich ihres UV-Spektrums mit dem C a s s e l b a u m-Chinon (XL) übereinstimmen. In Einklang mit der angenommenen Struktur eines p-Diphenochinonderivates liegt die Carbonylschwingung im IR-Spektrum bei 6,20 μ (1613 cm^{-1}) (entsprechend 6,19 μ (1616 cm^{-1}) bei (XXXIX)); auch lässt sich das Chinon (XL) mit katalytischem Wasserstoff glatt zu der leicht oxydablen Dihydroxyverbindung vom Schmp. 263 - 265° reduzieren.

Die Ausbeute an Chinon (XL) beträgt bei der Dehydrierung mit "Blauem Aroxyl" das Zwölffache der Ausbeute, die man bei der Anwendung von Bleidioxyd erhält.

γ) Dehydrierung von 2-Chlor-naphthol-(1) (IX)

Die Dehydrierung von (IX) mit "Blauem Aroxyl" bietet keinen Vorteil gegenüber der Oxydation mit Bleidioxyd, Chromtrioxyd und besonders alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung[19,53], da auch in diesem Falle kein kristallines Dehydrierungsprodukt isoliert werden konnte, was nach analytischen Befunden auf eine gleichzeitige Halogenabspaltung aus der 2-Stellung zurückgeführt werden muss. Der Vergleich mit den bereits mitgeteilten Beobachtungen am 4-Chlor-naphthol-(1) (VIIIa) bestätigt die Vermutung von C a s s e l b a u m*), wonach sich Halogen aus der 2-Stellung des α-Naphtholsystems leichter ablösen lässt als aus der 4-Stellung.

Entsprechende Befunde konnten im Arbeitskreis von E. M ü l l e r bei der Oxydation von Polyhalogenphenolen mit Bleidioxyd gewonnen werden; z.B. erhält man bei der Dehydrierung von Pentachlorphenol (A) (o- und p-Stellung mit Chlor besetzt!) neben dem in dimerer Form abfangbaren Pentachlorphenoxyl (B), durch bevorzugte Ablösung des Halogens aus der o-Stellung zum Sauerstoff über ein homolysiertes "Phenoxyd" (C) das Perhalogen-dibenzodioxan (D).



*) Der Autor findet allerdings bei der Dehydrierung mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) in beiden Fällen Chlorabspaltung zu etwa 40 %. Das "Blaue Aroxyl" als mildes dehydrierendes Agens dagegen gestattet eine Differenzierung der Reaktionsstellen.

Durch dehydrierende Kupplung von in der 2-Position besetzten α-Naphtholen mit "Blauem Aroxyl" gelangt man zu den 3,3'-disubstituierten 1,1'-Dinaphthyl-chinonen-(4,4'), allerdings in geringerer Ausbeute als bei der Dehydrierung von 4-substituierten α-Naphtholen zu den 4,4'-disubstituierten 2,2'-Dinaphthyl-chinonen-(1,1'). Die Ausbeuteverminderung ist wohl im wesentlichen auf die Instabilität der Substituenten (CH_3, Cl) gegen oxydative Einwirkung zurückzuführen, der sie insbesondere in der 2-Stellung unterliegen. Trotzdem kann festgestellt werden, dass sich das "Blaue Aroxyl" den früher verwendeten Oxydationsmitteln (Bleidioxyd, Kaliumhexacyanoferrat-(III), Chromtrioxyd) bzgl. Ausbeute und Reproduzierbarkeit überlegen gezeigt hat.

5. Naphthole, die polymere Dehydrierungsprodukte ergeben

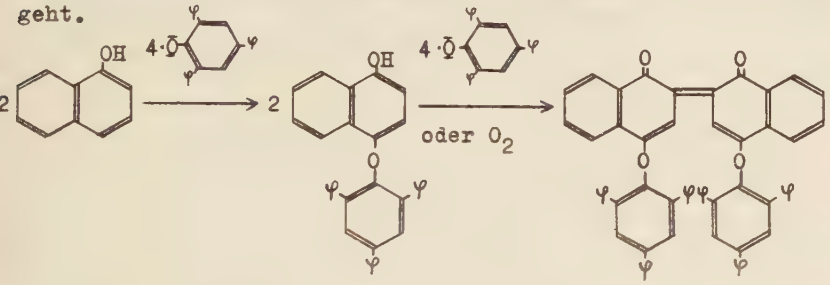
Nach den bisherigen Ergebnissen müsste ein α-Naphtholderivat, das sowohl in 2- als auch 4-Stellung unsubstituiert ist, bei der Dehydrierung durch seine bevorzugten Reaktionsmöglichkeiten aus eben diesen Positionen zur Polymerisation befähigt sein. Das einfachste Beispiel dieser Art sollte das unsubstituierte α-Naphthol selber darstellen.

a) Dehydrierung von α-Naphthol (VII)

α) Bisherige Versuche anderer Autoren

Während die Einwirkung von Bleidioxyd[52] auf in Äther gelöstes α-Naphthol die Lösung blaurot färbt, bildet α-Naphthol beim Behandeln mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III)[19] einen violetten, amorphen Niederschlag, der ein Gemisch dreier Chinone (Dinaphthone) darstellen soll. Die Dehydrierung von α-Naphthol mit einem Kupfer-Pyridin- oder Kupfer-Collidin-Komplex[53] führt zu tiefdunklen Polymeren der Zusammensetzung $(C_{30}H_{18}O_4)_x$, deren Reindarstellung nicht gelungen ist. Die Dimerisierung von α-Naphthol zu farblosen Dinaphtholen, im wesentlichen zu α-Dinaphthol (XIII), gelingt dagegen bei der Oxydation von α-Naphthol mit Eisen-(III)-chlorid[18,55].

Nach Beginn meiner Dehydrierungsversuche am α-Naphthol erhielt ich Kenntnis über eine Arbeit von D i m r o t h[10b], in der über die Einwirkung von 2,4,6-Tri-phenyl-phenoxyl auf α-Naphthol berichtet wird. Das primäre Reaktionsprodukt soll nach Meinung des Autors die Konstitution eines p-Hydroxy-diphenyläthers besitzen, der bei der Einwirkung von Sauerstoff in Gegenwart von Alkali oder mit weiterem Radikal in einen blauen, indigoiden Farbstoff vom Schmp. 318 - 320° übergeht.



Das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl würde demnach primär dehydrierend, sekundär aber aus der Oxylform heraus substituierend wirken. Eine derartige substituierende Reaktionsweise der Oxylform findet man auch beim Pentachlor-phenoxyl[5q] (in beiden Verbindungen Häufung elektronenanziehender Substituenten). Es gelingt nämlich bei der Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol den entsprechenden Hydroxy-diphenyläther zu isolieren.

ß) Dehydrierung von α-Naphthol mit "Blauem Aroxyl"

Die Entstehung eines analogen p-Hydroxy-diphenyläthers bei der Einwirkung von 2 Mol 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl auf 1 Mol α-Naphthol scheidet von vorneherein aus sterischen Gründen aus. Eine gemischte Chinolätherbildung war nach einem Vorversuch von M ü l l e r u. S c h l e c h t e[5e] unwahrscheinlich, da sich aus der kurzentfärbten, dann aber tiefvioletten Lösung nach Stehen ein "blauschwarzer", amorpher Stoff ausscheidet. Die folgenden Untersuchungen haben die Klärung des Reaktionsverlaufes und der Struktur dieses Dehydrierungsproduktes zum Ziel.

81) Einwirkung von 2 Mol "Blauem Aroxyl" auf α-Naphthol

In Benzol gelöstes α-Naphthol wird in einem Guß zu einer benzolischen "Blauen Aroxyl"-Lösung gegeben; nach Umschütteln tritt momentane Entfärbung ein. Nach wenigen Minuten färbt sich die Mischung intensiv violett. Nach mehrtägigem Stehen unter Stickstoff scheidet sich in 60 - 70 proz. Ausbeute ein tiefdunkler, amorpher Niederschlag (XLI) vom Schmp. oberhalb 365° ab. Das eingesetzte "Blaue Aroxyl" wird in sehr guter Ausbeute und in reiner Form als das entsprechende 2,4,6-Tritert.-butyl-phenol wiedergefunden.

Eigenschaften und analytische Befunde des Dehydrierungsproduktes (XLI)

x) Löslichkeit von (XLI)

(XLI) ist in den meisten Lösungsmitteln schwer- oder unlöslich. Falls mässige Löslichkeit besteht, verfärben sich die violetten Lösungen, auch unter Luftausschluss, schon bald nach grünschwarz. In Dioxan und Anisol (Löslichkeit ca. 15 g/l) bleibt die tiefviolette Lösung unter Stickstoff wenigstens 1 - 2 Stunden unverändert.

Die Reinigung von (XLI) durch Umfällen liefert nur in geringer Ausbeute schlecht filtrierbare, hellgrau-violette Produkte.

xx) Reduktion von (XLI) mit katalytischem Wasserstoff

Unter Wasserstoffaufnahme tritt Farbaufhellung der violetten Dioxanlösung nach gelbbraun ein. Trotzdem wird noch weiterer Wasserstoff, allerdings sehr langsam, verbraucht. Die gelbgrüne Reaktionslösung färbt sich schon mit Spuren an Sauerstoff momentan wieder tiefviolett. Bei der Aufarbeitung unter N_2 hinterbleibt eine dunkelbraune, amorphe Substanz vom Schmp. oberhalb 365°.
Berechnet auf ein Di-naphthochinon findet man nur 35 - 40 % der erwarteten Wasserstoffaufnahme.

xxx) Analytische Befunde

Die Molekulargewichtsbestimmung in abs. Dioxan ergibt den Wert 568; d.h. das Molekulargewicht entspricht ziemlich genau einem "Tetrameren" des α-Naphthols.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Z e r e w i t i n o f f beweist die Anwesenheit von intakten Hydroxylgruppen. Die Auswertung ergibt, dass ca. 2/3 der ursprünglich im α-Naphthol vorhandenen Hydroxylgruppen bei der Dehydrierung unverändert geblieben sind.

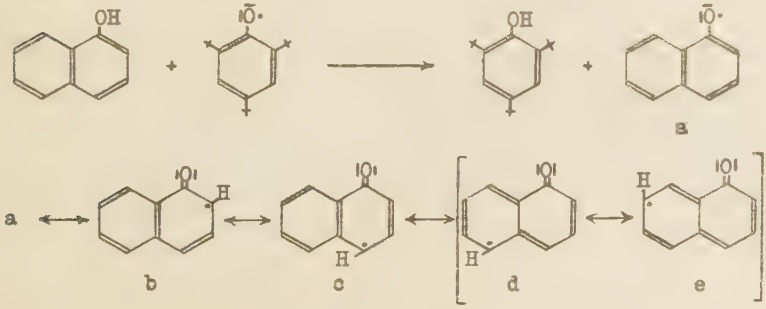
Im IR-Spektrum tritt dementsprechend eine abgeschwächte breite Hydroxylbande um 2,9 μ (3448 cm^{-1}) auf. Die Bande bei 6,06 μ (1650 cm^{-1}) könnte chinoiden Gruppierungen zugeschrieben werden.

Das UV-Spektrum in Dioxan weist ein intensives, breites Maximum bei 218 mμ (45870 cm^{-1}) auf.

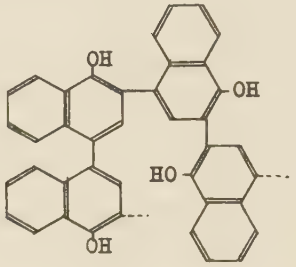
Zur Konstitution der Dehydroverbindung (XLI)

Nach IR-Spektrum und Analyse hat bei der Reaktion von α-Naphthol mit "Blauem Aroxyl" im Gegensatz zum ß-Naphthol[5e] kein Einbau des Aroxylrestes in (XLI) stattgefunden. Offensichtlich führt die Dehydrierung zu einem Gemisch polymerer Verbindungen, die neben intakten Hydroxylgruppen bereits durch partielle Weiteroxydation entstandene chinoide Strukturen enthalten. Letztere bedingen die tiefdunkle Farbe des Dehydrierungsproduktes (XLI).

Primär kann man annehmen, dass 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxyl nach der Gleichung

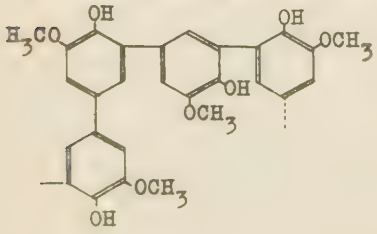


ein sicherlich sehr instabiles "Naphthoxyl" in Freiheit setzt. Aufgrund der Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan könnte man sich vorstellen, dass sich dieses zunächst zu einem "Tetrameren" (Durchschnittswert) vereinigt, von dem die nachstehende Formel eine der möglichen Strukturen wiedergibt:

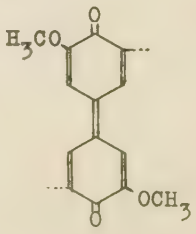


Die "Tetrameren" müssten theoretisch aus dem "Naphthoxyl" durch o,o'-ρ,p'- und p,p'-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung der wesentlichen mesomeren Ketomethylformeln b und c (s.S.57) entstehen.

Unterstützt wird die Richtigkeit dieser Annahme durch die Befunde von L i n d g r e n[56], der bei der fermentativen Dehydrierung von Guajacol mit Laccase/Sauerstoff zur Hauptsache ein hellrotes Polymeres gewinnt, dem B e r t r a n d[57] bereits früher den Namen "Tetraguajacochinon" zuordnete. Die Hauptbande des IR-Spektrums liegt hier bei 6,15 μ (1626 cm^{-1}). Aus seinen Ergebnissen schliesst L i n d g r e n, dass das "Tetraguajacochinon" ein Polymeres von Guajacol ist, das über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Brücken verknüpft ist. Die rote Farbe soll durch eine geringe Weiteroxydation zu Diphenochinon-Derivaten bedingt sein. Für die Struktur seines Dehydrierungsproduktes macht er den folgenden Vorschlag,



bzw. Weiteroxydation zu:



der der vorgeschlagenen Struktur für das "Tetramere" (XLI) entspricht. Die Elementaranalyse sowie weitere Untersuchungen ergeben für das "Tetraguajacochinon" nach L i n d g r e n die Formel $(C_6H_{2,4}O_{0,32}(OH)_{0,7}(OCH_3)_{1,0})_4$.

Aufgrund meiner Befunde würde dem tiefdunklen Dehydrierungsprodukt (XLI) eine analoge Formel $(C_{10}H_{5,3}O_{0,34}(OH)_{0,66})_4$ zukommen.

32) Einwirkung von 1 Mol "Blauem Aroxyl" auf α-Naphthol

Da die von mir angenommene Struktur des Dehydrierungsproduktes (XLI) wahrscheinlich durch Weiteroxydation primär gebildeter Bisnaphthole (vgl. die analogen Fälle auf S.33, 34 u. 48) entstanden sein dürfte, lag der Gedanke nahe, solche Bisnaphthole durch Anwendung von nur 1 Mol "Blauem Aroxyl" vor der Weiteroxydation zu schützen und sie gegebenenfalls zu isolieren.

Tropft man dementsprechend 1 Äquivalent "Blaues Aroxyl" langsam zu in Benzol vorgelegtem α-Naphthol, so färbt sich die Mischung bereits vor beendeter Zugabe des 1. Fünftels der Radikallösung tiefviolett*). Eine Stunde nach beendeter Zugabe der restlichen Radikallösung tritt jedoch bereits eine Farbveränderung nach gelb-orange bzw. braunrot ein. Die Aufarbeitung liefert in 60 - 80 proz. Ausbeute ein bis 365° nichtschmelzbares, hellbräunliches oder gelbliches, amorphes Dehydrierungsprodukt (XLII), das aufgrund des IR-Spektrums (Fehlen der chinoiden Ketobande bei 1650 cm^{-1}) mit der Dehydroverbindung (XLI) nicht identisch ist.

*) Wie die EPR-Messung ergibt, wird die violette Farbe nicht durch Radikale bewirkt.

x) Eigenschaften der Dehydroverbindung (XLII)

Das Dehydrierungsprodukt (XLII) ist schon in festem Zustand gegen Sauerstoff instabil; man beobachtet bei Lufteinwirkung eine rasche Verfärbung nach braun. Im Unterschied zu den erwarteten Dinaphtholen ist das Dehydrierungsprodukt (XLII) wie das Polymere (XLI) in Äthanol unlöslich, zeigt jedoch sonst in den üblichen Lösungsmitteln im Vergleich zu (XLI) gesteigerte Löslichkeit.

Bei der Weiteroxydation von gelöstem (XLII) mit Bleidioxyd oder alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) färbt sich die organische Phase violett. Beim Stehen scheidet sich ein tiefdunkler Niederschlag ab.
Um eine Trennung in definierte, kristalline Verbindungen möglicherweise polymerer Struktur zu erleichtern, wird versucht das gegen Oxydation labile (XLII) in stabile Derivate überzuführen. Wie u.a. das IR-Spektrum (fehlende Hydroxylbande) zeigt, gelingt die vollständige Verätherung der Hydroxylgruppen erst durch mehrwöchige Einwirkung von Diazomethan auf (XLII); man erhält ein gelbes Reaktionsprodukt. Bei Behandlung von (XLII) mit Acethylchlorid in Pyridin erreicht man eine quantitative Veresterung. Eine Abtrennung und Reindarstellung einzelner kristalliner Verbindungen scheitert jedoch.

xx) Konstitution der Dehydroverbindung (XLII)

Aufgrund des hohen Schmelzpunkts, der Instabilität gegen Sauerstoff und der Unlöslichkeit in Äthanol ergibt sich eindeutig, dass die erwarteten, stabilen Dinaphthole:
4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1')(Schmp. 300°) und
1,1'-Dihydroxy-dinaphthyl-(2,2')(Schmp. 220°) bei der äquimolaren Umsetzung von α-Naphthol mit "Blauem Aroxyl" nicht gebildet werden.

Das Dehydrierungsprodukt (XLII) dürfte wohl als polymeres Vorprodukt mit ähnlichem, aus Löslichkeitsgründen möglicherweise niedriger molekularem Grundgerüst wie das Dehydrierungsprodukt (XLI), aber ohne chinoide Gruppierungen, aufgefasst werden. Obwohl die obenaufgeführten Bisnaphthole nicht gefasst

werden, können diese trotzdem als erste, intermediäre Dehydrierungsprodukte angesehen werden, die sofort in ihren reaktionsfähigen Stellungen mit monomerem "α-Naphthoxyl" kuppeln und dabei in Polymere übergehen.

Die Richtigkeit der Ansicht lässt sich prüfen, wenn man z.B. α-Dinaphthol (XIII) (4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') ebenfalls mit "Blauem Aroxyl" dehydriert und untersucht, ob man eine der Dehydroverbindung (XLI) entsprechende Substanz isolieren kann.

ß3) Dehydrierung von α-Dinaphthol (XIII)

Die in Mitteilungen von C a s s e l b a u m[19] bzw. E d w a r d s u. C a s h a w[58] beschriebenen Wege zur Synthese des α-Dinaphthons (1,1'-Dinaphthyl-chinon-(4,4')) (durch Dehydrierung von (XIII) mit Bleidioxyd bzw. Bleitetraacetat) führten bei C a s s e l b a u m zu einem tiefdunklen Dehydrierungsprodukt, dem er ohne weitere Untersuchung die von E d w a r d s vorgeschlagene Formulierung des α-Dinaphthons zuordnet. Dagegen will E d w a r d s mit Bleitetraacetat aus (XIII) eine nichtschmelzbare, "purple"-gefärbte, kristalline Verbindung erhalten haben.

Bei einer Nacharbeitung der von E d w a r d s gemachten Angaben*) isolierte ich in der angegebenen Ausbeute ein tiefdunkles, amorphes, bis 365° unschmelzbares Dehydrierungsprodukt (XLIII), das in Chloroformlösung von Natriumdithionit zu einem lilagrauen Pulver vom Schmp. oberhalb 300° reduziert wird und offensichtlich nicht dem erwarteten α-Dinaphthol entspricht.

Daher kann die Ansicht von E d w a r d s u. C a s h a w nicht geteilt werden, dass α-Dinaphthol bei der Dehydrierung mit Bleitetraacetat in 85 proz. Ausbeute in das entsprechende α-Dinaphthon übergeführt wird; vielmehr ist anzunehmen, dass

*) Die Nacharbeitung sollte ein reines Vergleichspräparat für die Identifizierung des Dehydrierungsproduktes der nachfolgend beschriebenen Umsetzung von (XIII) mit "Blauem Aroxyl" liefern.

wie bei der Dehydrierung von 1 Mol α-Naphthol mit 2 Mol "Blauem Aroxyl" höhermolekulare Stoffe mit noch intakten Hydroxylgruppen entstehen, die teilweise zu chinoiden Strukturen weiteroxydiert sind.

Dehydrierung von α-Dinaphthol (XIII) mit "Blauem Aroxyl" im Molverhältnis 1 : 2

Schon bei der Zugabe von "Blauem Aroxyl" zu in Äthanol gelöstem (XIII) scheidet sich aus der tiefblauvioletten Lösung in 84 proz. Ausbeute ein tiefdunkles Dehydrierungsprodukt (XLIV) vom Schmp. oberhalb 365° aus. Es zeigt ähnliche Löslichkeiten wie die Dehydroverbindung (XLIII).

Bei einem Hydrierversuch von (XLIV) in Tetrahydrofuran, beträgt die Wasserstoffaufnahme nur 50 - 55 % der erwarteten Menge. Die Aufarbeitung unter Luftausschluß*) führt zu einer graugrünen, amorphen, oxydationsempfindlichen Substanz vom Schmp. oberhalb 300°; d.h. der durch katalytischer Reduktion von (XLIV) gewonnene Stoff ist nicht mit α-Dinaphthol (XIII) identisch.

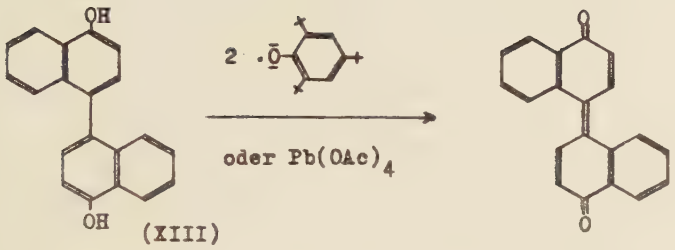
Im IR-Spektrum von (XLIV) findet sich eine abgeschwächte, breite Hydroxylbande bei 2,9 μ (3448 cm^{-1}); die Hauptbande im Bereich um 6 μ (1667 cm^{-1}) liegt bei 6,16 μ (1623 cm^{-1}). (Hauptbande bei dem Polymeren (XLI): 1650 cm^{-1}). Der Vergleich der IR-Spektren der Dehydroverbindungen (XLIII) und XLIV) zeigt ein ähnliches Absorptionsbild; die Bande bei 1623 cm^{-1} beobachtet man in beiden Fällen. Angaben zur UV-Absorption s. Versuchsteil.

Zur Konstitution von (XLIII) und (XLIV)

Aufgrund meiner Befunde ist es unwahrscheinlich, dass die Dehydrierung von α-Dinaphthol (XIII) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl oder Bleitetraacetat in einfacher Reaktion

---

*) Spuren an Sauerstoff färben die reduzierte Lösung sofort tiefblauviolett, vgl. auch S.56.



(XIII)

zu dem entsprechenden α-Dinaphthon führt; vielmehr scheint die Dehydrierung zu Polymeren mit teilweise noch intakten Hydroxylgruppen zu führen. Obwohl die auf S. 56 beschriebene Umsetzung von α-Naphthol mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Prinzip gleichartig verläuft, kann die hierbei gewonnene Substanz (XLI) nicht völlig identisch mit dem Dehydrierungsprodukt (XLIV) von α-Dinaphthol mit "Blauem Aroxyl" sein, da im letzten Fall das intermediäre 1,1'-Dihydroxy-dinaphthyl-(2,2') zur Reaktion fehlt.

γ) Dehydrierung von α-Naphthol mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl[5h)]

Da der Versuch gezeigt hat, dass bei der Einwirkung von 3 Mol "Blauem Aroxyl" das Radikal teilweise unverbraucht bleibt, schien es von Vorteil, ein Aroxyl mit höherem Oxydationspotential für die Dehydrierung von α-Naphthol einzusetzen.

Zu in benzolischer Suspension vorgelegtem dimerem 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (1 Mol) gibt man unter Stickstoff rasch das berechnete gelöste α-Naphthol(2 Mol); dabei geht das Dimere völlig in Lösung. Nach Entfärbung der grünen Aroxyllösung tritt sehr bald eine intensive Violettfärbung auf, die sich nach einigen Stunden nach hellbraungrün verändert. Das 3. Äquivalent Radikal wird portionsweise hinzugefügt. Sofort nach der Zugabe der einzelnen Portionen färbt sich die Mischung erneut tiefviolett; nach wenigen Stunden verändert sich die Farbe stets nach blaugrau.

Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich in mässiger Ausbeute ein tiefdunkles Dehydrierungsprodukt (XLV) (Schmp.über 365°).

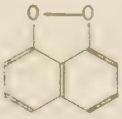
Im IR-Spektrum des Dehydrierungsproduktes (XLV) treten neben wenigen zusätzlichen Banden die Hauptbanden des IR-Spektrums der Dehydroverbindung (XLI) nur gering verschoben auf. Das UV-Spektrum von (XLV) in Dioxan entspricht qualitativ völlig der allerdings wenig charakteristischen UV-Absorption von (XLI).

Der Unterschied der Lösungsfarbe von (XLV) in Dioxan und Anisol gegenüber der von (XLI) (blau statt violett) scheint jedoch darauf hinzudeuten, dass die beiden Dehydrierungsprodukte nicht ganz identisch sind.

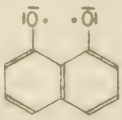
Den grösseren Verbrauch von 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl gegenüber 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl bei der Dehydrierung von α-Naphthol kann man verstehen, wenn man annimmt, dass das Oxydationspotential des 4-Cyan-Radikals besser ausreicht, die in dem Polymeren (XLI) anwesenden Hydroxylgruppen in chinoide Strukturen überzuführen. Möglicherweise bestehen auch Unterschiede in der Molekülgrösse der Polymeren.

b) Dehydrierung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV)

Im Prinzip kann (XXIV) in sich selbst als ein "doppeltes" α-Naphtholsystem angesprochen werden, d.h. jeder Kern könnte aus seinen 2- und 4-Stellungen heraus reagieren, man könnte also ähnlich wie im Falle des α-Naphthols bei der Dehydrierung vernetzte Polymere, diesmal allerdings zweiseitig, erwarten. Denkbar wäre auch die Bildung des sicherlich interessanten aromatischen Peroxyds (A)



(A)



(B)

durch intramolekulare Stabilisierung des hypothetischen Biradikals (B) über eine Sauerstoff-Sauerstoff-Brücke. Im Gegensatz dazu stehen aber die bisher bekannten chemischen Eigenschaften des 1,8-Dihydroxynaphthalins (XXIV)*) und die auf S. 33 beschriebene Einwirkung von 1 Äquivalent "Blauem Aroxyl" auf 1 Äquivalent (XXIV), bei der das 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dinaphthyl-(1,1') (XXXIII) gebildet wird. Diese Verbindung kann man gewissermassen als ein "Bisnaphthol" ansprechen. Der Befund stellt einen weiteren Hinweis für den beim α-Naphthol vorgeschlagenen Dehydrierungsmechanismus dar, bei dem ich als Zwischenprodukte Bisnaphthole angenommen habe. Die Verknüpfung findet aber beim 1,8-Dihydroxy-naphthalin nur über die p-Stellungen statt; dies dürfte durch die Elektronenverteilung im System erklärbar sein.

α) Dehydrierung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV) mit 2 Mol "Blauem Aroxyl"

Bringt man zu in Benzol vorgelegtem "Blauem Aroxyl" 1 Mol (XXIV), so tritt, wie bei Molverhältnis 1 : 1 Entfärbung der Radikallösung ein. Nach 12-stündigem Stehen der blassgrünen Lösung scheidet sich das flaschengrüne Dehydrierungsprodukt (XLVI) quantitativ ab. Das "Blaue Aroxyl" findet man im Filtrat in sehr guter Ausbeute als farbloses Phenol rein wieder.

Die Dehydroverbindung (XLVI) färbt sich an der Luft zunehmend dunkel und ist nach einer Woche tiefschwarz. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb von 320°, die Probe färbt sich schon ab 150° tiefdunkel. Die amorphe Substanz ist in fast allen organischen und auch in aggressiven anorganischen Solventien schwerlöslich. Die Unlöslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln wird durch die bevorzugte Umwandlung in dunkelgefärbte, polymere Pigmente bedingt.

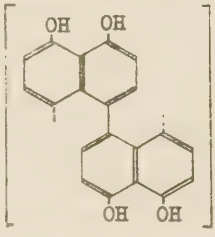
---

*) besonders die leichte Oxydierbarkeit von (XXIV) zu dunklen Pigmenten.

Das IR-Spektrum der Dehydroverbindung (XLVI) zeigt Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum von 1,8-Dihydroxy-naphthalin. Die Hydroxylbande ist gering nach kürzerer Wellenlänge verschoben.

Zur Konstitution des Dehydrierungsproduktes (XLVI)

Das Dehydrierungsprodukt (XLVI) scheint den 1960 von A l l p o r t und B u' L o c k[48] durch neutrale Kalium-hexacyanoferrat-(III)-Oxydation von 1,8-Dihydroxy-naphthalin gewonnenen "weniger oxydierten Polymeren" zu entsprechen. Die farblosen, manchmal auch grau- oder grünlichgefärbten Polymeren sollen folgende Struktur besitzen:



(XLVI)

Da die Koplanarität der Naphthalinbruchstücke nach Meinung der Autoren sterisch stark behindert ist, kann für n > 1 keine Farbvertiefung eintreten. Den Strukturnachweis führten diese Forscher papierchromatographisch und mit Hilfe der Absorptionsspektren.

3) Dehydrierung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV) mit 4 Mol "Blauem Aroxyl"

Nach kurzem Stehen der Reaktionslösung fällt ein tiefdunkles*), voluminöses Dehydrierungsprodukt (XLVII) aus, das schwer abzusaugen ist, nach Trocknen sehr hart wird und wie Kohle aussieht.

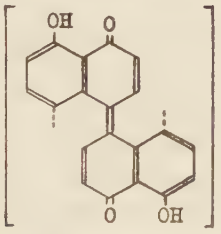
Die Dehydroverbindung (XLVII) ist in allen organischen Lösungsmitteln, u.a. auch in siedendem Nitrobenzol, unlöslich (im Gegensatz zu 4,9-Dihydroxy-perylenchinon-(3,10)).

*) vgl. auch die Dehydrierung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) (S.33).

Konz. Schwefelsäure vermag (XLVII) nur in Spuren mit blassroter Farbe zu lösen.

Zur Konstitution des Dehydrierungsproduktes (XLVII)

(XLVII) ist offensichtlich mit den bei der neutralen Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Oxydation von 1,8-Dihydroxynaphthalin von A l l p o r t u. B u' L o c k[48] beschriebenen tiefdunklen "stärker oxydierten Polymeren" identisch. Die Polymeren sind nach ihren Angaben in allen Lösungsmitteln unlöslich und weisen folgende Struktur auf:



(XLVII)

Das von den Autoren durch Oxydation des 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dinaphthyls-(1,1') (XXXIII) mit Chloranil in Phenetol bzw. mit Pilzphenolase gewonnene kristalline 4,9-Dihydroxyperylenchinon-(3,10) konnte nicht isoliert werden und scheint bei der Dehydrierung mit "Blauem Aroxyl" nicht gebildet worden zu sein. Eine intramolekulare Dehydrierung von (XXXIII) zu dem genannten Perylenchinon hat offenbar nicht stattgefunden.

Zusammenfassung

Es lässt sich feststellen, dass die tiefdunklen Dehydrierungsprodukte des α-Naphthols (Polymere (XLI) und (XLV)) und des α-Dinaphthols (Polymere (XLIII) und (XLIV)) ähnliche Strukturen besitzen müssen. Eine Identität ist dagegen nicht möglich, da im Falle des α-Dinaphthols (XIII) das "intermediäre" 1,1'-Dihydroxy-dinaphthyl-(2,2') zur Weiterreaktion fehlt. Die Dunkelfärbung der Dehydroverbindungen wird durch partielle Weiteroxydation der z.B. in dem auf S. 58 skizzierten "Tetrameren" des α-Naphthols anwesenden Hydroxylgruppen zu chinoiden Gruppierungen bewirkt. Je nach Art und Oxydationspotential des Dehydrierungsmittels-

2,4,6-Tritert.-butyl-phenoxyl, 4-Cyan-2,6-ditert.-butyl-phenoxyl oder Bleitetraacetat - können sich Unterschiede im Molekulargewicht, der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung (in den o- oder p-Stellungen) sowie in Zahl und Art der chinoiden Gruppen ergeben.

Das durch die Einwirkung von 1 Mol "Blauem Aroxyl" auf 1 Mol α-Naphthol gebildete geringgefärbte Polymere (XLII) kann man aus Löslichkeitsgründen als niedrigermolekulare Vorstufe der Polymeren (XLI) und XLV) ansehen; die Dehydroverbindung (XLII) enthält überdies noch keine chinoiden Strukturen.

Die durch Dehydrierung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin mit 2 Mol bzw. 4 Mol 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl gewonnenen Dehydrierungsprodukte (XLVI) bzw. (XLVII) entsprechen offensichtlich den von A l l p o r t u. B u' L o c k[48] auch durch Oxydation mit neutraler Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung erhaltenen fast farblosen, "weniger oxydierten" bzw. schwarzen, "stärker oxydierten" Polymeren.

Wie bereits früher beschrieben, gibt es auch β-Naphthol-Derivate, die bei der Dehydrierung Polymere ergeben. Da sie aber nicht näher untersucht wurden (Ausnahme: Tetrameres(XXXV)), sind sie schon in Abschnitt 3 erwähnt worden.

6. Naphthole, die bei der Dehydrierung "stabile" Naphthoxyle bilden

Die seitherigen Befunde zeigen, dass im Falle des α-Naphthols mindestens die 2- und 4-Stellung besetzt sein muss, damit man bei der Dehydrierung des Naphthols ein einigermassen stabiles, "monomeres" Naphthoxyl erwarten kann. Die Doppelbesetzung genügt aber allein noch nicht zu dessen Existenz, wie das Beispiel des 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXb) (innere Chinclätherbildung) erweist. Auch die 2,4-Dihalogennaphthole (Xa) und (Xb) sind ungeeignet, da sie, wie im Versuchsteil näher beschrieben, bei der Dehydrierung teilweise Halogen abspalten. Daher erscheint es zweckmässig raumerfüllende Gruppen, wie tert. Butyl- oder Tritylreste, in die

reaktionsfähige 2- und 4-Position einzuführen. Aus praktischen Gründen wird das in annehmbarer Ausbeute zugängliche 2,4-Ditritylnaphthol-(1) (XI) zu Dehydrierungsversuchen ausgewählt, zumal der Tritylrest nach E. M ü l l e r und R. M a y e r[5p)] mindestens denselben sterischen Effekt wie die tert. Butylgruppe entfaltet.

Dehydrierung von 2,4-Ditritylnaphthol-(1) (XI)

α) Schüttelt man eine benzolische Lösung von (XI) mit Bleidioxyd oder alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung, so beobachtet man eine tiefbraungrüne Färbung des organischen Solvens. Durch Titration des bei der Umsetzung mit Natriumjodid in Eisessig ausgeschiedenen Jods ergibt sich der Radikalgehalt solcher Lösungen, der je nach den Bedingungen (Schütteldauer, Art des verwendeten Bleidioxyds) stark schwankt und den Wert von 60 % nicht übersteigt. Der Radikalgehalt der Lösungen verringert sich bei Stehen verhältnismässig rasch.

Bei der Dehydrierung mit überschüssigem Kaliumhexacyanoferrat-(III) dürften sich neben dem Radikal noch andere Produkte bilden, wie das Ergebnis der katalytischen Hydrierung beweist. So erhält man kein reines Naphthol (XI) zurück, das man bei einem eindeutigen Verlauf der Dehydrierung von (XI) zum "Naphthoxyl" erwarten muss.

Die Untersuchung der paramagnetischen Elektronenresonanz bestätigt aber eindeutig das Vorliegen eines "monomeren" Radikals.(Abb. 3)

EPR-Spektrum der Radikallösung

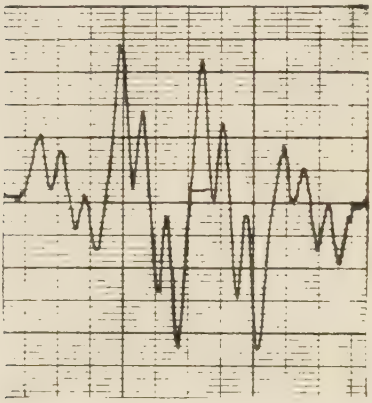


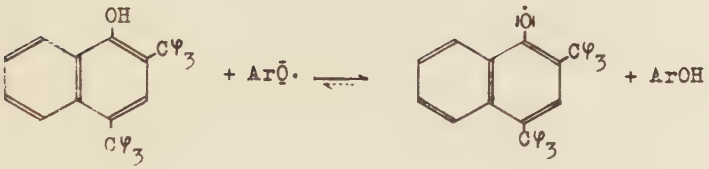
Abb. 3

EPR-Spektrum des 2,4-Ditritylnaphthoxyls in 10^{-3}-molarer benzolischer Lösung bei 20°

Das symmetrische, intensive Signal besteht aus 12 Linien. Die Breite einer einzelnen Komponente des EPR-Spektrums beträgt 270 mOe. Die Quartettaufspaltung ergibt 2,1 Oe; die Triplettaufspaltung 0,6 Oe. Leider ist keine Zuordnung der 12 Linien möglich, da in Wirklichkeit 5 ungleichwertige Protonen vorhanden sind und man eigentlich ein Spektrum von 32 Linien erwarten müsste (vgl. S. 77).

ß) Bei Zugabe von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl, 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl oder 2,4,6-Tri-phenyl-phenoxyl zum Naphthol (XI) im Molverhältnis 1 : 1 gewinnt man tiefgrünschwarze Lösungen. Die jodometrische Titration ergibt Radikalgehalte von 84 - 91 %. Bei der katalytischen Hydrierung der tiefgefärbten Lösungen findet man einen Wasserstoffverbrauch, der Radikalgehalten von über 90 % entspricht. Die Aufarbeitung der hydrierten Lösungen liefert in sehr guter Ausbeute (um 90 %) reines (XI).

Da man annehmen muss, dass der Reaktionsverlauf:



nicht völlig einsinnig ist, sondern vielmehr ein Radikalgleichgewicht zwischen "Aroxyl" und "Naphthoxyl" vorliegen muss, wurde das EPR-Spektrum dieser Lösungen aufgenommen. Das Vorhandensein von über 5 % Aroxyl müsste sich in einer Unsymmetrie des Signals auswirken. Man findet aber in 10^{-3} - 10^{-4}-molarer Lösung, genau wie bei der Dehydrierung von Naphthol (XI) mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III), nur das symmetrische 12-Linien-Signal.

Die im experimentellen Teil näher beschriebene quantitative EPR-Messung, die im Gegensatz zur jodometrischen Titration nur den tatsächlich vorliegenden "Monomeren"-Gehalt erfasst, ergibt bei der Dehydrierung von (XI) mit 2,4,6-Tritert.-butyl-phenoxyl einen Radikalgehalt von 47 %, der über Nacht auf 30 % abfällt; im Falle der Dehydrierung von (XI) mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl einen Radikalgehalt von 62 %. Dieser Befund spricht für die Existenz eines diamagnetischen Stabilisierungsproduktes des "Naphthoxyls", möglicherweise in Form eines "Dimeren" (wie im Falle des 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls oder des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls).

γ) Bei dem Versuch zur Isolierung des festen "Naphthoxyls" bzw. dessen "Dimeren" erhält man aus der tiefgrünschwarzen Radikallösung((XI) mit "Blauem Aroxyl" dehydriert) in guter Ausbeute ein petrolätherunlösliches, hellgrünes Pulver vom Schmp. 227 - 231°, das zwar aus Natriumjodid Jod frei macht und stark EPR-aktiv ist, aber bei der katalytischen Hydrierung die berechnete Menge Wasserstoff nur teilweise

aufnimmt. Sein IR-Spektrum stimmt mit demjenigen des Ausgangsnaphthols (XI) fast völlig überein. Die isolierte Verbindung stellt demnach weder das monomere noch das dimere reine "Naphthoxyl" dar; sehr wahrscheinlich handelt es sich um mit "Naphthoxyl" bzw. dessen Zersetzungsprodukten verunreinigtes 2,4-Ditritylnaphthol-(1) (XI).

α) Umsetzung des "Naphthoxyls" mit Sauerstoff

Die Darstellung eines kristallinen, analysenreinen Peroxyds des 2,4-Ditritylnaphthoxyls gelingt nicht. Die Reaktion der durch die Dehydrierung von 2,4-Ditritylnaphthol-(1) (XI) mit Bleidioxyd oder alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) erhaltenen, nur verhältnismässig geringprozentigen Radikallösungen mit Sauerstoff liefert nur orangegelbe oder gelbe Pulver mit unscharfem Schmelzverhalten. Der Sauerstoffverbrauch geschieht langsam und liegt über der theoretisch erwarteten Aufnahme.

Setzt man hingegen eine durch Dehydrierung von (XI) mit "Blauem Aroxyl" gewonnene, tiefgefärbte Radikallösung mit Sauerstoff um, so beobachtet man schnelle Entfärbung. Man isoliert neben (XI)(in 90 proz. Ausbeute) das Peroxyd des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls in 50 proz. Ausbeute.

Der letztgenannte Befund zeigt eindeutig, dass in der tiefgefärbten Lösung ein Radikalgleichgewicht zwischen "Aroxyl" und "Naphthoxyl" existiert, das weit auf die Seite des "Naphthoxyls" verschoben ist (nach EPR-Befund: 5 % Aroxyl). Da das "Naphthoxyl" aber bedeutend langsamer als das "Blaue Aroxyl" mit Sauerstoff reagiert*), wird das Gleichgewicht fast ganz auf die Seite des Aroxyls unter Bildung des entsprechenden Peroxyds verschoben. Dies ist aber im Falle einer mit 2,4,6-Triphenylphenoxyl hergestellten Radikallösung nicht möglich, da das DIMROTH'sche Radikal sauerstoffunempfindlich ist. Deshalb geschieht hier die Sauerstoffaufnahme nur langsam.

Weitere Unterstützung findet die Auffassung eines

*) Das in einer kurzen Mitteilung von DIMROTH[10c] erwähnte Peroxyd des 2,4-Diphenyl-naphthoxyls bildet sich aus Radikal und Sauerstoff nur langsam. Über eine Isolierung des Radikals ist nichts berichtet.

Radikalgleichgewichtes zwischen "Aroxyl" und "Naphthoxyl" durch den angestellten Versuch zur Isolierung des festen "Naphthoxyls" (bläulichgefärbter Petrolätherauszug s.S.171) und durch das Ergebnis der Umsetzung der "Naphthoxyl"-Lösung mit ß-Dinaphthol (XVIII).(XVIII) reagiert bevorzugt mit dem im Gleichgewicht gering vorhandenen "Blauen Aroxyl" zum Chinoläther (XXVIII) Ausbeute: ca. 80 %.

Das 2,4-Ditritylnaphthoxyl besitzt demnach in der Reihe 2,4-Ditritylnaphthoxyl, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl, 2,4,6-Triphenylphenoxyl, 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl das niedrigste Oxydationspotential.

Zusammenfassung

Das durch Dehydrierung von 2,4-Ditrityl-naphthol-(1) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung, Bleidioxyd, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl, 2,4,6-Tri-phenylphenoxyl und 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl zugängliche, tiefgefärbte 2,4-Ditrityl-naphthoxyl gibt ein symmetrisches EPR-Signal, bestehend aus 12 Linien. Das Oxydationspotential des Radikals liegt noch unter dem des "Blauen Aroxyls". Bedingt durch die relativ rasche Zersetzlichkeit der Aroxyllösung scheiterten Versuche zur Isolierung des Radikals bzw. dessen reinen Dimeren, zur Darstellung eines kristallinen Peroxyds (langsame Sauerstoffaufnahme) und von Derivaten, z.B. eines gemischten Chinoläthers.

Da alle Versuche zur Synthese eines sterisch gehinderten 1,3,6-trisubstituierten ß-Naphthols vorerst ergebnislos verliefen, bleibt das 2,4-Ditritylnaphthoxyl neben dem von D i m r o t h erwähnten 2,4-Diphenylnaphthoxyl bis jetzt das einzige, relativ stabile Radikal in der Naphtholreihe.

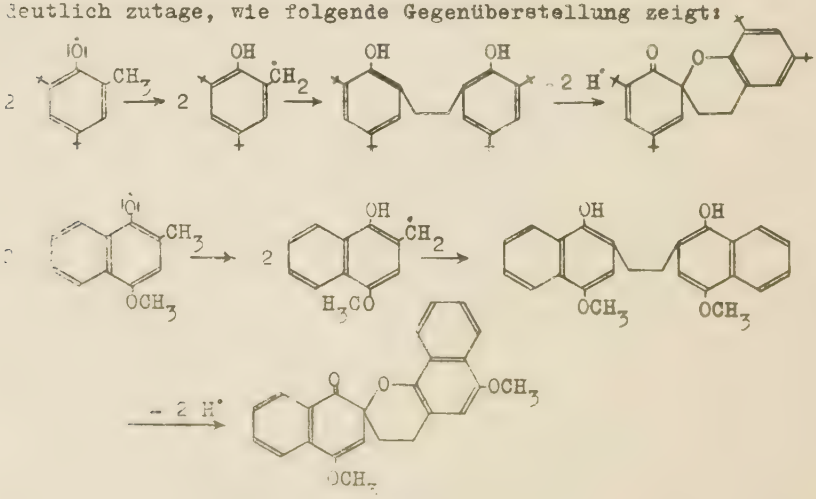
III.

Zur Existenz von "Naphthoxylen"

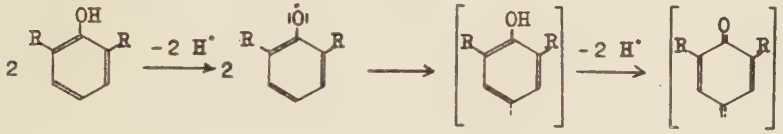
1. α-Naphtholderivate

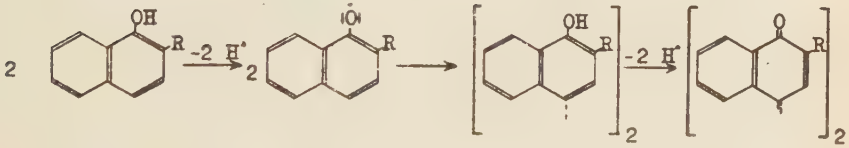
Das Beispiel des 2,4-Ditritylnaphthoxyls-(1) zeigt, dass die Besetzung der 2- und 4-Stellung des α-Naphthols mit raumerfüllenden Gruppen für die Bildung eines einigermaßen stabilen "monomeren Naphthoxyls" ausreicht. Dieser Befund wird verständlich, wenn man das α-Naphthol als 5,6-disubstituiertes Phenol auffasst. Um zu einem stabilen Aroxyl zu kommen, muss im Phenol die 2-, 4- und 6-Stellung (bevorzugt sterisch) substituiert werden. Im Falle des α-Naphthols genügt daher prinzipiell die Besetzung der 2- und 4-Stellung.

Verwendet man Halogen- bzw. Methylgruppen zur Doppelbesetzung, so hat man mit Halogenabspaltung bzw. Dimerisation über die Seitenkette zu rechnen. Die bei der Dehydrierung intermediär auftretenden "Naphthoxyle" sind zu kurzlebig, um mit der EPR-Methode nachgewiesen werden zu können. Die Isolierung des inneren Chinoläthers als Folgeprodukt bei der Dehydrierung von 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) macht aber ihr kurzfristiges Auftreten wahrscheinlich. Auch hier tritt die Analogie zum "Aroxyl" deutlich zutage, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

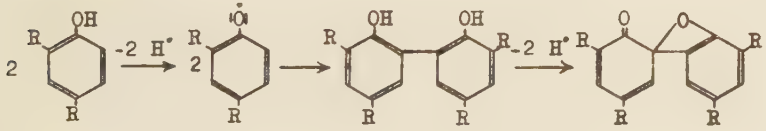


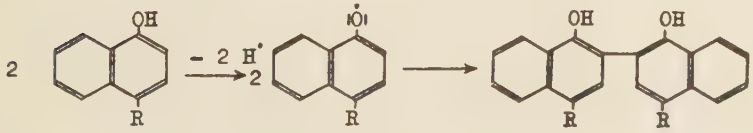
Bei einer unbesetzten 2- oder 4-Stellung entstehen bei der Dehydrierung analog zu den entsprechenden Phenolen Dinaphthole bzw. Dichinone. Das α -Naphthol-System entspricht bei 2-Substitution einem 2,6-disubstituierten Phenol:

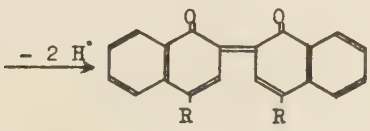




Bei 4-substituierten α -Naphtholen wird im Vergleich zu 2,4-disubstituierten Phenolen ein abweichender Verlauf der Dehydrierung beobachtet. Während bei den genannten Phenolen im allgemeinen eine Dimerisierung zum inneren Chinoläther eintritt (einzige Ausnahme: SCHULTE-FROHLINDE[10d]), werden 4-R-Naphthole-(1) bisher stets zu o-Dinaphthochinonen kondensiert:



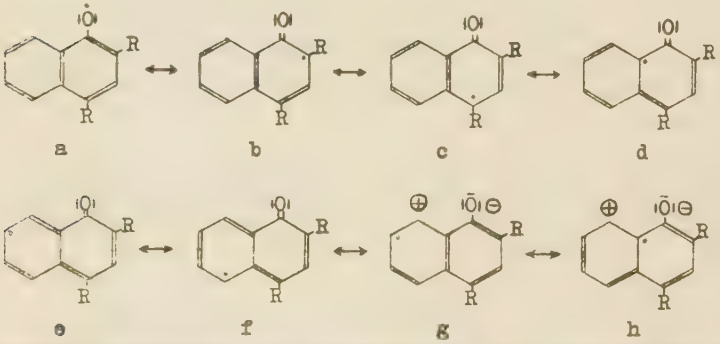




Die Nichtbesetzung der 2- und 4-Stellung schliesslich (z.B. im α-Naphthol selbst) führt bei der Dehydrierung zu polymeren Produkten, die je nach Dosierung des radikalischen Dehydrierungsmittels gelb- bzw. tiefdunkelgefärbt und bis 365° unschmelzbar sind. Das dehydrierende "Blaue Aroxyl" ist im Gegensatz zu der D i m r o t h'schen Reaktion von α-Naphthol mit 2,4,6-Triphenylphenoxyl[10b] nicht eingebaut; es findet auch keine Chinolätherbildung statt.

Polymere erhält man demgemäß auch bei der Dehydrierung von 4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (α-Dinaphthol) und 1,8-Dihydroxynaphthalin.

Das Oxydationspotential des 2,4-Ditritylnaphthoxyls-(1) liegt unter dem aller bekannten "stabilen" Aroxyle. Dies, wie auch die relativ geringe sterische Hinderung der Hydroxylgruppe an der Annellierungsstelle, ist ein Hinweis auf die Bedeutung zusätzlicher "elektronenliefernder" Mesomerie für die Stabilität des "Naphthoxyls" (zum Vergleich: "positiv"*) substituierte Aroxyle haben das niedrigste Oxydationspotential). Formal lässt sich diese Mesomerie durch nachstehende Grenzstrukturen**) zum Ausdruck bringen:

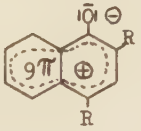


wobei insbesondere die Strukturen g und h den Elektronenschub symbolisieren. Eine solche mesomere Beteiligung des annellierten Benzolkerns sollte sich auch im EPR-Signal äussern. Tatsächlich findet man im EPR-Spektrum des 2,4-Ditritylnaphthoxyls-(1) 12 Komponenten, während bei einer Beschränkung der

*) Definition vgl. E.MÜLLER: Neuere Anschauungen d.org.Chemie S. 376, 2.Aufl. Springer Verlag 1957.

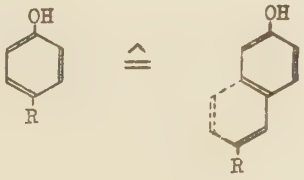
**) Es sind nicht alle Möglichkeiten aufgeführt.

Mesomerie auf den phenolischen Kern durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem meta-Wasserstoff in 3-Stellung nur zwei Linien resultieren müssten. Eine Zuordnung des EPR-Spektrums ist vorerst unmöglich, da eine vollständige Auflösung der durch Wechselwirkung mit allen Ringprotonen zu erwartenden 32 Komponenten nicht erreicht werden konnte. Die Grobstruktur des Spektrums, ein Quartett, dürfte aus der Beteiligung der wichtigen Ketomethylstrukturen e und f (2 ungleichwertige Protonen = 2 x 2 Komponenten) resultieren; die weitere Aufspaltung jeder Quartettlinie in ein Triplett muss dann durch die Kombination der drei verbleibenden Protonen in den weniger wirksamen "meta"-Stellungen[5n)] erhalten werden. Das Naphthoxyl-System darf demnach zusammenfassend als $9\pi\oplus$-Resonanzsystem betrachtet werden:



2. <u>ß-Naphtholderivate</u>

Im Gegensatz zu α-Naphthol beobachtet man bei der Dehydrierung von ß-Naphtholverbindungen mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im allgemeinen <u>keine Polymerisation</u>. Das ß-Naphthol entspricht offenbar einem in p-Stellung substituierten Phenol, bei dem die 1-Stellung schon eine gewisse sterische Hinderung besitzen muss, wodurch die Polymerisation zurückgedrängt wird. Der 4-Stellung des Phenols ist in erster Näherung die 6-Stellung des ß-Naphthol-Systems gleichzusetzen ("vinyloge Parastellung"):



Die Tatsache, dass die 1-Stellung bereits gering sterisch behindert ist, müsste eigentlich genügen, um bei der Dehydrierung eines in 6-Stellung substituierten ß-Naphthols, z.B. mit "Blauem Aroxyl", Bisnaphthole zu synthetisieren. Ein solches Bestreben wird aber nicht sichtbar, da bei unbesetzter 1-Stellung mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl ausschliesslich die gemischte Chinolätherbildung stattfindet. Bei besetzter 1-Stellung, z.B. mit Trityl, und freier 6-Stellung ist die Chinolätherbildung mit "Blauem Aroxyl" sterisch nicht mehr möglich, andererseits erlaubt die unbesetzte 6- und 3-Stellung offenbar noch eine Polymerisation; man isoliert nur amorphe, tiefgefärbte Reaktionsprodukte.

Aus den genannten Gründen ist es notwendig, neben der 6-Stellung zusätzlich in der 1-Stellung geeignet sterisch zu substituieren, um die Bisnaphtholbildung zu erzwingen (vgl. 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2); dieses Naphthol entspricht dem 2,4-Di-tert.-butyl-phenol).

Ein stabiles "ß-Naphthoxyl" müsste man schliesslich erwarten, wenn mindestens die 1-, 3- und 6-Stellung, z.B. mit tert. Butylgruppen, besetzt wären. Leider konnten entsprechend sterisch gehinderte 1,3,6-trisubstituierte ß-Naphtholderivate nicht synthetisiert werden, sodass der endgültige Nachweis noch aussteht.

Die geschilderten Befunde machen verständlich, dass die P u m m e r e r'schen "ß-Naphthoxyle" (s.S. 26) als solche oder in ihren Folgeprodukten zwar noch EPR-aktiv sein können, jedoch als in 1-Stellung substituierte ß-Naphthole nicht den "stabilen" Radikalen zugerechnet werden können.

Zusammenfassung

In Anknüpfung an die Pummerer'schen Arbeiten[1] und an die Beobachtung von E. Müller und G. Schlechte[5e], dass sich α-Naphthol und ß-Naphthol gegenüber 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl verschieden verhalten, wurde mit den beschriebenen Untersuchungen begonnen.

Die oftmals schwierige Darstellung der α- und ß-Naphthol-Derivate geschieht im allgemeinen nach abgewandelten Literaturangaben. Insbesondere im Falle der Verbindungen 2,4-Ditritylnaphthol-(1) und 1,8-Dihydroxynaphthalin werden die Versuchsbedingungen genau ausgearbeitet und die Ausbeuten beträchtlich gesteigert.

Die ß-Naphtholderivate 6-Tritylnaphthol-(2), 2,2'-Dihydroxy-dinaphthylmethan und 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (ß-Dinaphthol) verhalten sich bei der Umsetzung mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl wie das unsubstituierte ß-Naphthol[5e]. Es tritt die Bildung der gemischten Chinoläther (XXV), (XXVI) und (XXVIII) in fast quantitativer Ausbeute ein. Die thermische Zersetzung des Chinoläthers (XXVIII) zu Binaphthylendioxyd (XXIX) und 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol und die Aufklärung des vorliegenden Reaktionsmechanismus geben Anlass, sich mit der Problematik der "Pummerer'schen ß-Naphthoxyle" auseinander zu setzen. Dabei wird festgestellt, dass den Dissoziationsprodukten der von Pummerer durch Dehydrierung von ß-Dinaphthol mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) erstmals isolierten Verbindung (XXX) in Lösung wohl Radikalcharakter zukommt, dass sie aber nicht als "stabile" Aroxyle angesehen werden können. Die für das Trimere (XXX) vorgeschlagene Struktur eines "aromatischen" Peroxyds ist aufgrund von IR-Befunden aufzugeben und durch eine Chinolätherformulierung zu ersetzen.

Während in der ß-Naphthol-Reihe in der Dehydroverbindung (XXVII) von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-methan schon lange ein Vertreter eines inneren Chinoläthers gefunden wurde, stellt in der α-Naphthol-Reihe das Dehydrierungsprodukt (XXXI) des 2-Methyl-4-methoxy-naphthols-(1) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl das erste Beispiel eines inneren Chinoläthers dar, der durch Dimerisierung über die Methyl-Seitenkette und anschliessende Bildung des spirozyklischen Rings entstanden ist.

Die Isolierung reiner, durch Aroxyl-Dehydrierung gewonnener Bisnaphthole gelingt in zwei Fällen. Bei der Einwirkung von 1 Mol 1,8-Dihydroxy-naphthalin gelangt man in guter Ausbeute zu dem instabilen und sonst schwierig darzustellenden Dimeren, dem 4,5,4',5'-Tetra-hydroxy-dinaphthyl-(1,1'). Das durch die Einwirkung von 1 Mol 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl auf 1 Mol 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) gewonnene 3,3'-Dihydroxy-4,4',7,7'-tetra-tert.-butyl-dinaphthyl-(2,2') (XXXIV) stellt ein Beispiel für eine "erzwungene" Bisnaphtholbildung in der ß-Naphthol-Reihe dar.

Unter Berücksichtigung neuerer Beobachtungen von S c h u l t e - F r o h l i n d e [50] konnte die Struktur der durch Weiterdehydrierung von (XXXIV) bzw. durch "erschöpfende" Dehydrierung von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) erhaltenen "tetrameren" Dehydroverbindung (XXXV) als einfacher Chinoläther eines Dinaphthofuranoxyls gedeutet werden.

Wie die Befunde bei der Dehydrierung von 1-Tritylnaphthol-(2) mit "Blauem Aroxyl" (Bildung von amorphen, tiefgefärbten Stoffen möglicherweise polymerer Art) zeigen, genügt die sterische Hinderung in 1-Stellung wohl zur Verhinderung der Bildung eines gemischten Chinoläthers; zur Hinlenkung der Reaktion auf die Bisnaphtholbildung bei ß-Naphtholderivaten allerdings scheint die Doppelbesetzung in 1- und 6-Stellung unerlässlich.

Die Dehydrierung von in 2- oder 4-Stellung substituierten α-Naphtholen mit "Blauem Aroxyl" (Molverhältnis Naphthol : Aroxyl = 1:2) liefert indigoide Dinaphthone; d.h. ihre dimeren Chinone. Bei äquimolarem Umsatz erhält man die Dinaphthone im Gemisch mit ihrer Leukoverbindung. Bei Verwendung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl als mildes, gut dosierbares Dehydrierungsmittel gelingt es schon bekannte Chinone in bedeutend besseren Ausbeuten darzustellen. Gleichzeitig erhält man bisher nicht beschriebene kristalline Chinone, z.B. das 4,4'-Dichlor-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') und das analoge 4,4'-Diphenyl-chinon. Das 4,4'-Dichlor-dinaphthochinon stellt den einzigen, bisher bekannten kristallinen Vertreter solcher Naphthochinone dar, der das Halogen noch vollständig enthält.

Die Umsetzung von α-Naphthol, 4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (α-Dinaphthol) und 1,8-Dihydroxynaphthalin mit "Blauem Aroxyl" führt im allgemeinen zu amorphen, polymeren Produkten. (Ausnahme: das oben beschriebene Dimere 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dinaphthyl-(1,1')). Setzt man α-Naphthol mit dem "Blauen Aroxyl" in äquimolarer Menge um, so erhält man das oxydationsinstabile, schwachgefärbte, bis 365° unschmelzbare Polymere (XLII) und nicht die möglichen Dinaphthole. Das Polymere (XLII) enthält noch keine chinoide Gruppierungen, die im Falle der nachstehenden Polymeren die Tiefdunkelfärbung bedingen; dies gilt auch für das instabile Polymere (XLVII), das durch die Einwirkung von 2 Mol Aroxyl auf 1 Mol 1,8-Dihydroxynaphthalin gebildet wird. Tiefgefärbte, fast unlösliche Polymere (XLV) bzw. (XLVII) (natürlicher Pigmentfarbstoff) entstehen bei der Dehydrierung von α-Dinaphthol bzw. 1,8-Dihydroxy-naphthalin im Molverhältnis: Naphthol : Aroxyl = 1:1 bzw. 1:4, wie auch bei Einwirkung von 2 Mol 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl bzw. 3 Mol 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl auf 1 Mol α-Naphthol (Polymere (XL) bzw. (XLV)).

Das näher untersuchte Polymere (XLI) ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich. Die tiefvioletten Lösungen in Dioxan oder Anisol verfärben sich auch unter Stickstoff rasch. Das Dehydrierungsprodukt (XLI) besitzt noch ca. 2/3

der ursprünglich im α-Naphthol vorhandenen Hydroxylgruppen; die Molgewichtsbestimmung in Dioxan ergibt einen Wert, der einem durchschnittlich "Tetrameren" des α-Naphthols entspricht.

Die Dehydrierung des 2,4-Ditritylnaphthols-(1) liefert ein einigermassen stabiles, tiefgrünschwarzgefärbtes α-Naphthoxyl, dessen EPR-Signal sich in 12 Komponenten auflösen lässt und die einem 9$\pi\oplus$-Resonanzsystem zugeordnet werden können.

Versuche zur Darstellung ähnlich stabiler ß-Naphthoxyle, wie es in der Phenol-Reihe z.B. das 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxyl ist, scheiterten, da sterisch gehinderte 1,3,6-trisubstituierte ß-Naphthole nicht synthetisiert werden konnten. So verbleiben in der ß-Naphthol-Reihe die P u m m e r e r' schen "ß-Naphthoxyle" weiterhin die relativ stabilsten Naphthoxyle, allerdings unter Berücksichtigung der früher beschriebenen Einschränkungen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Umsetzungen, bei denen "stabile" Radikale beteiligt sind oder zwischenzeitlich "instabile" Radikale auftreten können, werden immer unter Reinstickstoff durchgeführt.

Zur vollständigen Zurückhaltung von Sauerstoff wird der von F. Meyer und G. Ronge[59] beschriebene, mit erhitztem Kupfer beschickte Reinigungsturm verwendet. Das benötigte sauerstoffreie Wasser wird aus destilliertem Wasser durch 1/4-stündiges Kochen und anschliessendes Abkühlen im Stickstoffstrom gewonnen.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Rohprodukte.

Im Unterschied zum theoretischen Teil wird die Darstellung der Naphthole nicht gesondert, sondern unmittelbar ihrer Dehydrierung voranstehend beschrieben.

Die Herstellung der für die Dehydrierungen meist verwendeten 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-Lösung ist an den Anfang des experimentellen Teils gestellt. Aus praktischen Gründen wird im folgenden 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxyl gelegentlich als Ar. bezeichnet.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl-Lösung

In einem 500 ml-"Stickstofftrichter" werden 10 g 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol in 100 ml abs. Benzol unter Stickstoff gelöst und mit der filtrierten Lösung von 20 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) und 15 g Kalilauge in 200 ml sauerstoffreiem Wasser versetzt. Nach 15-20-minutigem Schütteln ist erfahrungsgemäss die Überführung des Phenols in das "Blaue Aroxyl" beendet. Nach 3-4-maligem Waschen der organischen, tiefblaugefärbten Phase mit je 200 ml sauerstoffreiem Wasser (zur völligen Entfernung des alkalischen Oxydationsmittels) wird diese mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im N_2-Strom in eine "Stickstoffbürette" vorsichtig abdekantiert.

Zur Bestimmung des Radikalgehalts gibt man 5 ml dieser Lösung zu Natriumjodid in Eisessig und titriert das ausgeschiedene Jod in der üblichen Weise (1 ml $\frac{n}{10}$ - $Na_2S_2O_3$ entspricht 26,1 mg Aroxyl). Die Radikallösungen zeigen, wie oftmals bestimmt, geringschwankende Gehalte von 85 - 94 % Aroxyl; d.h. in 1 ml befinden sich 85 - 94 mg Radikal.

1. Dehydrierung von Naphtholen mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (Ar.) zu gemischten Chinoläthern

a) [4-Oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yloxy]-6-trityl-naphthalin-(2) (XXV)

a_1) Herstellung von 6-Trityl-naphthol-(2) (XV)

12 g (46 mMol) Triphenylcarbinol und 12 g (83 mMol) ß-Naphthol werden in 120 ml Eisessig gelöst. Dann lässt man bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren 20 g konz. Schwefelsäure zutropfen. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält feine, farblose Prismen vom Schmp. 229 - 230°.

Ausbeute: 7 g (18 mMol) = 40 % d. Th.

a_2) Darstellung des Chinoläthers (XXV) durch Dehydrierung von (XV) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zu einer benzolischen Lösung von 1,93 g (5 mMol) (XV) gibt man 29,5 ml einer, wie oben beschrieben, bereiteten 88,5 proz. "Blauen Aroxyl"-Lösung; erst nach Stehen über Nacht verändert sich die Farbe nach hellgrün. Nach Abziehen des Benzols im Vak. stellt der Rückstand ein grünes, nach Anreiben erstarrendes Öl dar. Das "Blaue Phenol" wird mit Petroläther digeriert; es hinterbleibt eine hellgelbliche, kristalline Substanz.

Ausbeute: 3,25 g = 100 % d. Th.

Nach Umkristallisation aus wenig kaltem Benzol und Zugabe von viel Methanol schmilzt der Chinoläther (XXV) bei 160 - 161° unter Zersetzung.

4,291 mg Subst.: 13,82 mg CO_2, 2,97mg H_2O

(XXV) $C_{47}H_{50}O_2$(646,87) Ber. C 87,26 H 7,79
Gef. C 87,28 H 7,75

b) 2,2'-Bis-[4-oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yloxy]-1,1'-dinaphthyl-methan (XXVI) und spirocyclischer Chinoläther (XXVII)

b_1) Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthylmethan (XVII)

In die Lösung von 100 g ß-Naphthol in 120 ml Äthanol werden 20 g krist. Natriumacetat und 55 ml einer 36 proz. Formalinlösung eingebracht. Nach eintägigem Stehen liefert der organische Niederschlag, aus Äthanol und Eisessig umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 199 - 200°.

Ausbeute: 80 g = 75 % d. Th.

b_2) Darstellung des Chinoläthers (XXVI) durch Dehydrierung von (XVII) mit Ar. im Molverhältnis 1:4

1 g (3,3 mMol) (XVII) werden in 50 ml Äthanol gelöst und unter Rühren mit einer benzolischen Lösung von "Blauem Aroxyl" versetzt, die pro ml 86,6 mg Radikal enthält. Das 4. Äquivalent wird langsam und nur unvollständig aufgenommen (statt der berechneten 10 ml nur 7 ml). Aus der hellgrüngefärbten Reaktionsmischung fällt der Chinoläther (XXVI) teilweise als gelber, kristalliner Niederschlag aus; die vollständige Aufarbeitung (Abziehen der Lösungsmittel und Digeration mit Methanol zur Entfernung des "Blauen Phenols") ergibt (XXVI) in ca. 80 proz. Ausbeute (2,2 g; Schmp. 149 - 151°). Durch Lösen in 40° warmem Benzol und Versetzen mit Methanol bis zu beginnender Trübung erhält man die Verbindung (XXVI) mit dem Schmp. 154 - 155°.

4,966 mg Subst.: 15,24 mg CO_2, 3,90 mg H_2O

(XXVI) $C_{57}H_{72}O_4$ (821,15) Ber. C 83,37 H 8,84
Gef. C 83,75 H 8,79

b_3) Darstellung des Chinoläthers (XXVII) durch Dehydrierung von (XVII) mit alkal. Kaliumhexacyanoferrat-(III)

Die Lösung von 3 g (10 mMol) (XVII) in 20 ml 1n-NaOH wird mit 100 ml Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur mit einer wässrigen Lösung von 7 g Kaliumhexacyanoferrat-(III)

oxydiert. Der abfiltrierte Niederschlag wird aus Äthanol mehrmals umkristallisiert.
Schwefelgelbe Blättchen vom Schmp. 171 - 172°

Ausbeute: 2,1 g = 70 % d. Th.

b) 2,2'-Bis-[4-oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-yloxy]-dinaphthyl-(1,1')(XXVIII)

c_1) Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1')(XVIII)

Man löst 12 g ß-Naphthol in 1,6 l siedendem Wasser und tropft unter Rühren 14 g krist. Eisen-(III)-chlorid in 100 ml Wasser zu. Nach 4-stünd. Kochen wird das ausgeschiedene gelbliche Rohprodukt heiß abgesaugt und mehrmals mit heißem Wasser (zur weitgehenden Entfernung des ß-Naphthols und des Oxydationsmittels) gewaschen. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol erhält man ß-Dinaphthol (XVIII) in farblosen Kristallen mit dem Schmp. 217 - 218°.

Ausbeute: 8,5 g = 70 % d. Th.

c_2) Darstellung des Chinoläthers (XXVIII) durch Dehydrierung von (XVIII) mit Ar. im Molverhältnis 1:4

Zu in warmem Äthanol oder Methanol (50 ml) vorgelegtem ß-Dinaphthol (1,16 g = 4 mMol) gibt man schnell unter Rühren 50 ml einer benzolischen "Blauen Aroxyl"-Lösung, die 34,4 mg Radikal in 1 ml enthält. Die Radikallösung entfärbt sich dabei vollständig und aus der gelben Mischung scheidet sich unmittelbar und nach Zufügen von weiterem Alkohol fast quantitativ der kristalline, gelbliche Chinoläther (XXVIII) aus. Durch Zusatz von Methanol zu einer kalten benzolischen Lösung von (XXVIII) gelangt man zu schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 160°(unter Zersetzung).

4,823 mg Subst.: 14,845 mg CO_2, 3,73 mg H_2O

(XXVIII) $C_{56}H_{70}O_4$ (807,12) Ber. C 83,33 H 8,74
Gef. C 84,02 H 8,66

c_3) Reduktive Spaltung des Chinoläthers (XXVIII)

α) mit katalytisch erregtem Wasserstoff:

Die Spaltung der in Benzol gelösten Verbindung (XXVIII) mit nascierendem Wasserstoff (Pt-Katalyse) gelingt bei Zimmertemperatur nicht. Man findet auch bei tagelanger Einwirkung keine H_2-Aufnahme.

β) mit Jodwasserstoffsäure:

1,67 g (2,07 mMol) Chinoläther (XXVIII) werden in 100 ml Eisessig p.A. mit 3 g NaJ 45 Min. unter Rückfluss im N_2-Strom erhitzt. Der in Eisessig unlösliche Chinoläther geht vollständig unter J_2-Ausscheidung in Lösung. Der Verbrauch von 151,0 ml 0,05 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung (f = 1,08) entspricht 91 % d. Th.

Während der Titration fällt ein farbloses Stoffgemisch (1,3 g) aus, das abgesaugt und mit Petroläther digeriert wird. Der unlösliche Anteil (330 mg = 55 % d. Th.) stellt reines β-Dinaphthol (XVIII) vom Schmp. 216,5 - 217,5° dar. Nach Abziehen des Petroläthers hinterbleiben 0,97 g(90 % d.Th.) farbloses 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol vom Schmp. 122 - 124°

Zur vollständigen Aufarbeitung wird das wässrig-essigsaure Filtrat im Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit verd. KOH-Lösung bzw. Petroläther behandelt. Aus der alkalischen Fraktion gewinnt man nach Ansäuern 200 mg β-Dinaphthol; aus dem Petroläther 90 mg des "Blauen Phenols".

Gesamtausbeute an: β-Dinaphthol(XVIII) 530 mg = 90 % d.Th.
"Blauem Phenol" 1060 mg = 97 % d.Th.

c_4) Thermische Zersetzung des Chinoläthers (XXVIII)

Bei 5 x 10^{-3} Torr werden 4 g (XXVIII) im Säbelkolben zersetzt (Badtemperatur max. 170°). Es sublimieren 1,6 g (60 % d.Th.) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol vom Schmp. 129 - 130° ab. Die Umkristallisation des Sublimationsrückstandes

aus Benzol liefert gelbe Nadeln, die bei 235 - 236° schmelzen und nach Analyse reines Binaphthylendioxyd(XXIX) darstellen.

Reinausbeute: 60 % d.Th.

4,703 mg Subst.: 14,63 mg CO_2, 1,46 mg H_2O

(XXIX) $C_{20}H_{10}O_2$ (282,28) Ber. C 85,09 H 3,57

Gef. C 84,92 H 3,48

d) Binaphthylendioxyd (XXIX)

d_1) Herstellung von Oxybinaphthylenoxyd (XIX)

Das nach [1a] durch Oxydation von ß-Dinaphthol (XVIII) mit Silber-(I)-oxyd und anschliessende Reduktion des "Chinhydrons" mit Zink in essigsaurer Lösung in schlechter Ausbeute zugängliche (XIX) ist als Rohsubstanz mit Binaphthylendioxyd (XXIX) verunreinigt. (XXIX) wird teilweise schon bei der Reduktion durch die Unlöslichkeit in Eisessig, vollständig durch eine zeitraubende, fraktionierte Umkristallisation aus wässrigem Äthanol (unter N_2) abgetrennt. Die Verbindung (XIX) fällt dann in Form gelber Nadeln vom Schmp. 147 - 148° an.

d_2) Darstellung von (XXIX) durch Dehydrierung von (XIX) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zu einer äthanolischen Lösung von 580 mg (2,03 mMol) (XIX) tropft man 11,4 ml einer benzolischen "Blauen Aroxyl"-Lösung, die 92,9 mg Radikal in 1 ml enthält. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich aus der gelbbraunen, grünlich fluoreszierenden Mischung ein hellgrünlicher Niederschlag ab. Nach Umkristallisation aus Benzol/Methanol schmilzt der Stoff bei 234 - 235° und ist mit (XXIX) von Versuch c_4) identisch.

Ausbeute: 45 % d. Th.

d$_3$) Darstellung von (XXIX) durch Dehydrierung von ß-Dinaphthol (XVIII) mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl

642 mg (2 mMol) dimeres 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl (Schmp. 145°) werden in Benzol vorgelegt und 143 mg (0,5 mMol) ß-Dinaphthol (XVIII) hinzugefügt. Die nach 24 Std. braungefärbte Lösung wird im Vak. vom Benzol befreit und der Rückstand mit Petroläther digeriert. Der lösliche Anteil (250 mg) erwies sich als 2,4,6-Triphenyl-phenol vom Schmp. 146 - 147°. Das petroläther-unlösliche Substanzgemisch wird in Benzol aufgenommen und an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Aus dem benzolischen Eluat gewinnt man noch 350 mg Phenol.

Gesamtausbeute an 2,4,6-Triphenyl-phenol: 94 % d. Th.

Die beim Eluieren mit Benzol/Äther (10:1) anfallende gelbe Substanz wird durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum als Binaphthylendioxyd (XXIX) erkannt.

2. Naphthole, welche zu inneren Chinoläthern dimerisieren

Dehydro-2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXXI)

a) Herstellung von 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXb)

Das Vorprodukt 2-Methyl-naphthohydrochinon-(1,4) erhält man aus dem Menadion - dem handelsüblichen 2-Methyl-naphthochinon-(1,4) - durch Reduktion mit Zinn-(II)-chlorid in Analogie zu der Literaturangabe[29] zur Darstellung von 1,4-Naphthohydrochinon, in Form rötlicher Nadeln.

Zum Monoäther (XXb) gelangt man wie folgt: 7 g (4 mMol) 2-Methyl-naphthohydrochinon-(1,4) werden mit 140 ml methanolischer Salzsäure versetzt und 45 Min. lang bei -10° gehalten. Das Hydrochinon geht dabei fast völlig in Lösung. Nach Abfiltrieren wird die Lösung in 1 l Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt ist, eingetropft. Das gebildete (XXb) fällt nach Trocknen i.Vak. über $CaCl_2$ als rötliches Pulver vom Schmp. 101° an; nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff schmelzen die blass-rötlichen Nadeln scharf bei 101,5 - 102°. Ausbeute: 6,5 g = 93 % d. Th.

b) Darstellung des Chinoläthers (XXXI) durch Dehydrierung des Naphthols (XXb) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zu der Lösung von 1,5 g (8 mMol) 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXb) in 40 ml Benzol tropft man unter Rühren 46,5 ml einer benzolischen "Blauen Aroxyl"-Lösung, die 89,5 mg Radikal in 1 ml enthält. Die blassrosa Farbe verändert sich dabei über hellbraun-gelb bald nach rot; die rote Lösung zeigt kein EPR-Signal. Der nach Abziehen des Benzols i.Vak. hinterbleibende Rückstand wird zur Entfernung des "Blauen Phenols" mit Petroläther digeriert. Den reinen Chinoläther (XXXI) erhält man nach Umkristallisation des hellgrünen, petroläther-unlöslichen Rohproduktes (1,35 g = 90 % d. Th.) aus Methanol in gelben Kristallen. Die spirocyclische Verbindung schmilzt unscharf zwischen 194 - 198°, nach kurzem Sintern und Dunkelfärbung bei 117 - 118°.

5,052 mg Subst.: 14,32 mg CO_2, 2,49 mg H_2O

(XXXI) $C_{24}H_{20}O_4$ (372,40) Ber. C 77,40 H 5,41

Gef. C 77,35 H 5,52

Molgewicht (nach BECKMANN in Benzol): 352

187,6 mg Subst.: 11,041 g Benzol, Δt 0,244°

UV-Spektrum: Maximum bei 248 - 250 mμ (ca. 40 000 cm^{-1})

c) Reduktion von (XXXI) zum Äthylen-bisnaphthol (XXXII)

c_1) mit Lithiumaluminiumhydrid

1 g Chinoläther (XXXI) wird in 250 ml abs. Äther gelöst und portionsweise mit 1 g $LiAlH_4$ versetzt. Die gelbe Lösung entfärbt sich nach einigen Minuten vollständig. Man hydrolisiert vorsichtig mit Wasser; dabei scheidet sich ein farbloser, flockiger Niederschlag aus, der in verd. HCl löslich ist. Nach Entfernung der restlichen Säure und Trocknen der ätherischen Phase wird das Lösungsmittel, zuletzt i.Vak., abgezogen. Es hinterbleibt ein fast farbloser, schaumiger Rückstand (0,9 g), der nach Umkristallisation aus Eisessig blass-rosagefärbte Nadeln (XXXII) vom Schmp. 182,5 - 183° (unter Dunkelfärbung) liefert.

Feinkristallines, fast farbloses Äthylenbisnaphthol (XXXII) erhält man dagegen beim Umlösen aus Petroläther; allerdings sintert die Verbindung dann bei 155° und schmilzt unscharf im Bereich von 178 - 181° unter Dunkelfärbung.

5,032 mg Subst.: 14,205 mg CO_2, 2,65 mg H_2O

(XXXII) $C_{24}H_{22}O_4$ (374,42) Ber. C 76,98 H 5,92
Gef. C 77,03 H 5,89

Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOFF:

117,6 mg (0,315 mMol) (XXXII) geben 16,4 ml Methan bei 740 Torr und 21°; d.h. 105 % d. Th. Da das Bisnaphthol (XXXII) in Anisol fast unlöslich ist, geht die Reaktion sehr langsam vonstatten (Dauer 3 1/2 Std.).

d) Dehydrierung des Äthylenbisnaphthols (XXXII) zum Chinoläther (XXXI) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Dehydriert man 232 mg (0,62 mMol) (XXXII), in Benzol suspendiert, mit der berechneten Menge "Blauem Aroxyl" (12,4 ml einer benzolischen Lösung, die 26,1 mg Radikal in 1 ml enthält), dann geht (XXXII) vollständig in Lösung. Am Ende der Zugabe ist die Mischung rotgefärbt. Die weitere Aufarbeitung verläuft wie unter b). Der hellgrüne petroläther-unlösliche Rückstand (190 mg = 83 % d. Th.) wird aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle (kurzes Sintern bei 117 - 118° unter Dunkelfärbung, Aufhellung und unscharfes Schmelzen bei 194 - 198°). Keine Schmelzpunktsdepression mit einer nach b) hergestellten Probe.

3. Naphthole, die bei der Dehydrierung Bisnaphthole liefern

a) 4,5,4',5'-Tetrahydroxy-dinaphthyl-(1,1') (XXXIII)

a_1) Herstellung von 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV)

Das technische Naphthsulton wird aus Benzol umkristallisiert. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 153 - 154°.

6 g (29 mMol) Naphthsulton werden mit 15 g KOH innig vermischt und in einem Nickeltigel unter Stickstoff vorsichtig erhitzt. Man hält die Temperatur 2 Stunden lang auf ca. 300° und lässt das Reaktionsprodukt im Stickstoffstrom erkalten. Bei der Zersetzung des Schmelzkuchens mit 100 ml 13 proz. Salzsäure wird stürmisch SO_2 entwickelt. Das ausgeschiedene rohe, fast farblose (XXIV) wird nach Zusatz von 250 ml Wasser durch Erhitzen in Lösung gebracht und von wenig dunklem Harz abgetrennt. Beim Erkalten kristallisiert 1,8-Dihydroxy-naphthalin (XXIV) in Form langer, farbloser Nadeln aus. Nach Umkristallisation aus viel Ligroin erhält man reines (XXIV) vom Schmp. 137,0 - 137,5°.

Ausbeute: 2,8 g = 60 % d. Th.

UV-Spektrum: Maximum bei 305 mμ (32787 cm^{-1}).

Die Verbindung (XXIV) muss im Dunklen unter N_2 aufbewahrt werden, da sich das Präparat an der Luft und bei Lichteinwirkung verhältnismässig rasch tiefdunkel färbt.

Die Alkalischmelze bei 200 - 230° und Wasserzusatz, wie E r d m a n n[39] beschreibt, liefert nach meiner Erfahrung nur 8-Sulfonsäure-naphthol-(1).

a_2) Darstellung des Bisnaphthols (XXXIII) durch Dehydrierung von (XXIV) mit Ar. im Molverhältnis 1:1

Zu einer Lösung von 1,6 g (10 mMol) (XXIV) in Benzol tropft man 30 ml einer benzolischen Lösung, die 89,5 mg "Blaues Aroxyl" in 1 ml enthält. Jeder Tropfen der Radikallösung sollte vor erneuter Zugabe entfärbt sein. Nach Zugabe von 10 ml beginnt sich das gelbliche Reaktionsgemisch zu trüben (fliedergrüner Niederschlag der Verbindung (XLVI) s.S. 121). Das Filtrat wird i.Vak. vom Benzol befreit und

mit Petroläther behandelt. Der unlösliche Rückstand ergibt in 70 proz. Ausbeute die farblose Tetrahydroxy-Verbindung (XXXIII) vom Schmp. 220 - 225° (unter Zersetzung).

Das Tetrahydroxy-dinaphthyl (XXXIII) ist gegen Licht und Luft noch instabiler als das Naphthol (XXIV). Die gelbe, konz. schwefelsaure Lösung von (XXXIII) verfärbt sich innerhalb weniger Stunden nach dunkel.

Die IR-Absorption des "Dimeren" (XXXIII) entspricht derjenigen des "Monomeren" (XXIV). UV-Spektrum: Maxima bei 227 mμ(44052 cm^{-1}), 305 mμ(32 787 cm^{-1}), 320 mμ(31250 cm^{-1}) und 340 mμ(29412 cm^{-1}).

Die Acetylierung von (XXXIII) zum Tetraacetat (Schmp. 240 - 242°) geschieht mit Essigsäureanhydrid/Pyridin in der üblichen Weise (1 Std. Rückflusskochen unter N_2).

b) 3,3'-Dihydroxy-4,4',7,7'-tetra-tert.-butyl-dinaphthyl-(2,2') (XXXIV)

b_1) Herstellung von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2)(XVI)

Man hält die Mischung von 40 g (0,27 Mol) ß-Naphthol, 54 g (0,58 Mol) tert. Butylchlorid und 5 g wasserfreiem $AlCl_3$ in Petroläther 5 Std. lang bei 50 - 60°. Nach Abziehen des Petroläthers werden die Rohalkylierungsprodukte im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert und die über 195° siedende Fraktion abgetrennt (15,5 g). Die gering harzigen, hellorange-braunen Kristallbrocken werden aus viel Petroläther umkristallisiert. Das Naphthol (XVI) fällt dann in Form farbloser Nadeln (14,4 g) vom Schmp. 135 - 136° an. Weiteres Umkristallisieren aus Petroläther erhöht den Schmelzpunkt nur unwesentlich auf 136,5 - 136,7°.

5,002 mg Subst.: 15,45 mg CO_2, 4,27 mg H_2O

(XVI) $C_{18}H_{24}O$ (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44
Gef. C 84,29 H 9,55

Bei 45-min. Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (nach SHRINER-FUSON) in Pyridin/

Benzol bei 60 - 70° findet man nach Aufarbeitung und Reinigung aus Petroläther unverändertes Naphthol vom Schmp. 136,5°.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung aus 512 mg 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI) in 50 ml Methanol und 1,2 g Kaliumnitrosodisulfonat in 60 ml Wasser und 40 ml m/6 KH_2PO_4 liefert hauptsächlich reines (XVI) vom Schmp. 136,0 - 136,5° (aus Petroläther); in geringer Menge isoliert man eine rote Substanz vom Schmp. 90°.

b_2) Monovalente Dehydrierung von (XVI) zum Bisnaphthol (XXXIV)

α) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (Ar.)

2,56 g (10 mMol) Naphthol (XVI) werden in Benzol gelöst. Bei Zugabe des Radikals (28,4 ml einer Lösung, die 92 mg in 1 ml enthält) tritt rasch Entfärbung nach gelb ein. Nach Abziehen des Benzols isoliert man das farblose (XXXIV) (1,75 g; Schmp. 330°) als petroläther-unlöslichen Anteil, aus dem Petrolätherfiltrat nach Chromatographie an saurem Al_2O_3 das "Blaue Phenol" in 90 proz. Ausbeute. Nach Umkristallisation aus Benzol schmelzen die farblosen Kristalle des Dinaphthols (XXXIV) von 331 - 333°.

Bei der Dehydrierung des in 250 ml Methanol vorgelegten Naphthols (XVI) (2,5 g) mit der berechneten Menge an benzolischem "Blauen Aroxyl" fällt ein farbloser Niederschlag (1,25 g) unmittelbar aus. Die Umkristallisation aus Benzol liefert nur 320 mg (13 % d. Th.) schmelzpunktreines Dinaphthol (XXXIV).

Das Bisnaphthol (XXXIV) ist in Methanol nur in Spuren löslich (im Gegensatz zum Ausgangs-Naphthol (XVI)). Schwerlöslich ist die Verbindung auch in kaltem Tetrahydrofuran, Äther, Anisol und Benzol.

4,581 mg Subst.: 14,235 mg CO_2, 3,70 mg H_2O

(XXXIV) $C_{36}H_{46}O_2$ (510,73) Ber. C 84,66 H 9,08
Gef. C 84,80 H 9,04

Molgewicht(nach RAST)in Campher: 500

8,30 mg Subst., 70,7 mg Campher, Δ t 9,4°

Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOFF:

144,7 mg (0,567 mMol) (XXXIV) geben 13,8 ml Methan bei 742,5 Torr und 21°; d.h. 98 % d. Th. Bestimmungsdauer 90 Min.

Im IR-Spektrum des Dinaphthols (XXXIV), gemessen in KBr, ist im Vergleich mit dem IR-Spektrum des Ausgangsnaphthols (XVI) die Hydroxylbande gering von 2,82μ nach 2,87μ(3484 cm^{-1}) verschoben. Abgesehen von einer zusätzlichen, intensiven Bande bei 8,68μ(1152 cm^{-1}), die der Dinaphthylgruppierung zugeordnet werden muss, ist das Spektrum von (XXXIV) demjenigen von (XVI) sehr ähnlich.

ß) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung

1,28 g (5 mMol) werden in einem Zweihalskolben unter N_2 in 100 ml Methanol vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit der Lösung von 1,7 g (5,1 mMol) $K_3Fe(CN)_6$ und 1,6 g KOH in 16 ml H_2O versetzt. Bei Zugabe trübt sich die Mischung momentan. Nach Beendigung der Reaktion wird noch etwas Wasser zugegeben und der hellbräunliche Niederschlag abgesaugt und getrocknet (1,2 g). Es hinterbleiben nach Digeration mit Petroläther 320 mg eines farblosen Pulvers, das aus Benzol farblose Kristalle vom Schmp. 330 - 332° ergibt.

b_3) <u>Umsetzung des Dinaphthols (XXXIV) mit Diazomethan</u>

Nach 1-monatigem Stehen von (XXXIV) mit in Äther gelöstem, stark überschüssigem CH_2N_2 isoliert man ein farbloses Rohprodukt, dessen IR-Spektrum noch eine intensive Hydroxylbande bei 2,87μ aufweist und verunreinigtes Ausgangsprodukt darstellt. Der möglicherweise in geringer Ausbeute anfallende Methyläther kann nicht isoliert werden.

c) Dehydroverbindung (XXXV)

c_1) Darstellung von (XXXV)

α) durch bivalente Dehydrierung des 1,6-Di-tert.-butyl-naphthols-(2) (XVI) mit Ar.

Zu 2,04 g (8 mMol) (XVI) in Benzol gibt man 4,17 g (16 mMol) Aroxyl (45,4 ml einer Lösung, die 92 mg Radikal in 1 ml enthält). Im Unterschied zu der auf S. 96 beschriebenen Aufnahme des 1. Äquivalents (22,7 ml) wird das 2. auch bei gelindem Erwärmen nur sehr langsam verbraucht. Deshalb wird die restliche Radikallösung schnell hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe färbt sich die Mischung momentan rotviolett. Bei 7-tägigem Stehen unter N_2 verändert sich die Farbe über rot, braun und zwischenzeitlich starker blauer Fluoreszenz nach orange; nach 14 Tagen beobachtet man in der nun gelben, grünlich-fluoreszierenden Lösung den Beginn einer kristallinen Abscheidung. Nach 1-monatigem Stehen wird der grünlich-gelbe Niederschlag (XXXV) abgesaugt (300 mg; Schmp. über 365°). Durch weitgehendes Einengen des Filtrats unter N_2 und Animpfen gewinnt man nochmals 400 mg reine Dehydroverbindung (XXXV). Das Abziehen des restlichen Benzols und die Digeration mit Methanol liefern 600 mg eines gelben Pulvers als unlöslichen Anteil, das aber, wie das IR-Spektrum zeigt, mit dem Bisnaphthol (XXXIV) verunreinigte Dehydroverbindung (XXXV) ist. Der lösliche Anteil wird an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Dabei erhält man das eingesetzte Ar. in quantitativer Ausbeute als reines "Blaues Phenol" zurück.

4,957 mg Subst.: 15,50 mg CO_2, 3,67 mg H_2O

(XXXV) $C_{72}H_{86}O_4$	(1015,4)	Ber.	C	85,16	H	8,54
(Ber.f.(H) s.S.43)		Gef.	C	85,33	H	8,29

Molgewicht (nach RAST in Campher): 1 023

9,00 mg Subst., 73,3 mg Campher, Δt 4,8°

β) durch Dehydrierung des Dinaphthols (XXXIV) mit Ar. im Molverhältnis 1: 2

Das zu 1 g (XXXIV), in 50 ml Benzol warmgelöst, zugegebene "Blaue Aroxyl" (11,6 ml einer Lösung, die 88,5 mg Radikal in 1 ml enthält) wird langsam entfärbt; die Mischungsfarbe verändert sich dabei von gelb nach tiefviolett. Bei Stehen der Lösung beobachtet man das unter α) beschriebene Farbenspiel, ohne dass allerdings eine kristalline Abscheidung statfindet. Erst nach starkem Einengen unter N_2 isoliert man 150 mg einer über 365° schmelzenden Verbindung, deren Spektren mit denjenigen des Tetrameren (XXXV) übereinstimmen. Die vollständige Aufarbeitung (s.α)) liefert noch 450 mg eines gelben Pulvers als methanol-schwerlöslichen Anteil, in dem die Dehydroverbindung (XXXV) mit dem Bisnaphthol (XXXIV) verunreinigt vorliegt. Das verwendete Ar. wird fast quantitativ in Form des Phenols zurückgewonnen.

γ) durch Dehydrierung des 1,6-Di-tert.-butyl-naphthols-(2) (XVI) mit Ar. im Molverhältnis 1:3

Bei 1-monatiger Einwirkung von 3 Mol "Blauem Aroxyl" auf in Benzol gelöstes 1 Mol (XVI) bleibt "Blaues Aroxyl" unverbraucht. Man isoliert nach Animpfen der eingeengten benzolischen Mischung in nur 20 proz. Ausbeute gelbes, kristallines Tetrameres (XXXV).

α_2) Eigenschaften und IR-Spektrum der Dehydroverbindung (XXXV)

Das Tetramere (XXXV) ist in Benzol, Petroläther, Tetrahydrofuran, Dioxan und Camphen nur gering mit gelbgrüner Fluoreszenz löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich tiefgrün, bei längerem Stehen an der Luft tritt über tiefblau Entfärbung ein.

Bei der Einwirkung von katalytischem Wasserstoff auf in Benzol suspendiertes (XXXV) tritt keine Reduktion ein.

Im IR-Spektrum von (XXXV), gemessen in KBr, fehlt die scharfe Hydroxylbande des Bisnaphthols (XXXIV) bei 2,87 μ (3484 cm^{-1}). Man findet im Vergleich mit dem IR-Spektrum

von (XXXIV) mehrere ausgeprägte, zusätzliche Banden, u.a. bei 6,12 μ (1634 cm^{-1}). Die Doppelbande bei 7,52/7,59 μ (1330/1319 cm^{-1}) fällt hierbei besonders auf.

c_3) Versuch zur Darstellung der Dehydroverbindung(XXXV) durch Dehydrierung des Dinaphthols (XXXIV) mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III)

300 mg (XXXIV) werden in Benzol unter N_2 30 Min. mit einer Lösung von 5 g $K_3Fe(CN)_6$ und 4 g KOH in 40 ml H_2O geschüttelt. Die organische Phase färbt sich momentan tiefrotorange. Schon beim Auswaschen mit Wasser verändert sich die Farbe nach braunrot und bei Stehen über Nacht tritt Aufhellung nach gelb ein. Nach Abziehen des Benzols i.Vak. hinterbleibt ein gelbbrauner Rückstand, der schon ab 105° unter Dunkelfärbung sintert und nicht kristallisierbar ist. Das Dehydrierungsprodukt löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die allmählich nach tiefgrün umschlägt (vgl.S. 99).

Eine Orangefärbung geringerer Intensität beobachtet man auch, wenn man das Bisnaphthol (XXXIV), überschüssiges Bleidioxyd und abs. Benzol unter N_2 in ein EPR-Messröhrchen einfüllt und umschüttelt (s.S. 38).

d) Dehydrierung von 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV) mit Ar.

d_1) Herstellung von 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV)

α) o-Naphthofuchson

12 g (50 mMol) Benzophenondichlorid, 8,8 g (60 mMol) ß-Naphthol und 8,2 g (60 mMol) $AlCl_3$ werden in einem Kolben vermischt. Danach versetzt man mit 100 ml CS_2 und lässt über Nacht mit aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr stehen. Nach 5-stünd. Rückflusskochen entwickelt sich kein HCl-Gas mehr. Die tiefgrüne Lösung wird weitgehend eingeengt und der Rückstand in Eiswasser gegossen. Nach 1-stünd. Wasserdampfdestillation wird der ausgefallene dunkelrote Stoff in Benzol aufgenommen und die Lösung mit 1 n-NaOH extrahiert.

Das rohe o-Naphthofuchson, das bei Abziehen des Lösungsmittels anfällt, kristallisiert man aus Eisessig um. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 197 - 198° *).

Ausbeute: 9,65 g = 62 % d. Th.

IR-Spektrum: o-chinolide Bande bei 6,09 μ (1642 cm^{-1}).

ß) 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV)

Die Lösung von 2 g (6,5 mMol) o-Naphthofuchson in 60 ml abs. Benzol wird in Phenylmagnesiumbromid (aus 1,8 g Magnesium und 16 g Phenylbromid in 80 ml abs. Äther bereitet) eingetropft und auf dem Wasserbad 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen zersetzt man mit NH_4Cl-Lösung, der einige ml konz. HCl zugefügt waren. Die säurefreie organische Phase wird getrocknet und der Äther abgedampft. Das als Nebenprodukt anfallende tiefbraune Öl wird mit Äthanol entfernt und der hellbräunliche feste Rückstand (1,4 g = 55 % d. Th.; Schmp. um 152°) aus wenig Benzol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 153 - 155° unter Zersetzung.

Das Naphthol (XIV) ist bei Zimmertemperatur in Tetrahydrofuran gut, in Benzol und Äthanol gering löslich und in Ligroin fast unlöslich. Die Reinigung durch Umkristallisation aus Ligroin liefert keine farblosen, sondern hellbräunliche Kristalle.

4,706 mg Subst.: 15,57 mg CO_2, 2,56 mg H_2O

(XIV) $C_{29}H_{22}O$ (386,47) Ber. C 90,12 H 5,74
Gef. C 90,29 H 6,09

d_2) Dehydrierung des Naphthols (XIV) mit Ar,

α) im Molverhältnis 1:1

Zu 964 mg (2,5 mMol) (XIV) in 10 ml abs. Tetrahydrofuran tropft man 625 mg (2,5 mMol) "Blaues Aroxyl" in 25 ml Benzol. Auch bei gelindem Erwärmen wird das Radikal

*) Bei langsamem Aufheizen der Probe schmilzt die Substanz tiefer (um 190°)

nur langsam entfärbt. Die Mischung färbt sich nach 12-stünd. Stehen rot. Nach Abziehen der Lösungsmittel hinterbleibt ein rotbraunes Pulver, das mehrmals mit Petroläther digeriert wird. Der darin schwerlösliche Rückstand (300 mg) konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Es löst sich gut in Benzol mit prächtig roter Farbe; an der Luft tritt Verblassen über orange nach hellgelb ein. Das bei der Dehydrierung gebildete "Blaue Phenol" konnte nach Reinigung an saurem Al_2O_3 fast quantitativ isoliert werden.

B) im Molverhältnis 1:2

Zu einer Lösung von 3,86 g (10 mMol) 1-Trityl-naphthol-(2) (XIV) in 40 ml abs. Tetrahydrofuran fügt man unter gelindem Erwärmen tropfenweise 5,23 g "Blaues Aroxyl" in 57 ml Benzol. Nach Zugabe des 1. Äquivalents an Radikal ist die Mischung tiefbraun gefärbt. Das restliche Aroxyl wird wegen des langsamen Verbrauchs schnell hinzugegeben. Nach Stehen über Nacht gelangt man zu einer tiefrotvioletten Lösung; die Farbe bleibt unter Stickstoff mehrere Tage unverändert. Die Aufarbeitung liefert in 65 proz. Ausbeute ein petroläther-schwerlösliches, hellviolettes Pulver vom Schmp. 125 - 130° nach vorherigem Sintern. Das gebildete 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol wird an saurem Al_2O_3 gereinigt und fast quantitativ erhalten.

Alle Versuche, das Dehydrierungsprodukt kristallin zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Es ist gut in Essigester, Benzol und Tetrahydrofuran mit tiefvioletter Farbe löslich. Bei Zugabe von Methanol zu einer Essigester-Lösung flockt wenig lilagefärbte Substanz in unfiltrierbarer Form aus; die überstehende Lösung ist dann gelb gefärbt. Geringe Löslichkeit findet man in CCl_4 und Petroläther.

Die Dehydroverbindung ist mit Natriumdithionit, Zink in Eisessig und mit katalytischem Wasserstoff nicht reduzierbar.

4. Naphthole, die sich zu dimeren Chinonen oxydieren lassen

A. 4,4'-disubstituierte 2,2'-Dinaphthyl-chinone-(1,1')

a) 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVI)

a_1) Herstellung von 4-Methoxy-naphthol-(1) (XXa)

Der in Analogie zu dem S. 91 beschriebenen 2-Methyl-4-methoxy-naphthol-(1) (XXb) aus 1,4-Naphthochinon bzw. 1,4-Naphthohydrochinon in guter Ausbeute zugängliche Monoäther (XXa) fällt in Form gering rötlichgefärbter Nadeln vom Schmp. 125 - 127° an.

a_2) Darstellung des Chinons (XXXVI) durch Dehydrierung des Naphthols (XXa)

α) mit Bleidioxyd

5 g (29 mMol) (XXa) werden in 350 ml abs. Benzol mit 50 g PbO_2 in der Siedehitze dehydriert. Nach Abtrennung der heißen Lösung vom Oxydationsmittel saugt man den beim Abkühlen auskristallisierenden Farbstoff ab. Das Filtrat wird wie beschrieben noch mehrmals mit dem bereits benützten Bleidioxyd behandelt. Die vereinigten Kristallfraktionen ergeben aus viel Benzol umkristallisiert filzige, violette Nadeln vom Schmp. 252 - 254° unter Zersetzung.

Ausbeute: 1,5 g = 30 % d. Th.

β) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zu 2 g (11,5 mMol) (XXa), in 140 ml Benzol unter gelindem Erwärmen gelöst, tropft man 6 g (23 mMol) Radikal in 70 ml Benzol. Schon bei der Zugabe fallen nadelige Kristalle aus. Nach 12-stünd. Stehen saugt man den Niederschlag ab. 1,55 g rotvioletter, filziger Farbstoff (XXXVI) vom Schmp. 255 - 256° unter Zersetzung. Nach Einengen des tiefblauen Filtrats i.Vak. isoliert man nochmals 0,15 g Chinon.

Ausbeute: 1,7 g = 85 % d. Th.

γ) mit Ar. im Molverhältnis 1:1

Gibt man zum Naphthol (XXa) die äquimolare Menge an "Blauem Aroxyl", so scheiden sich aus der tiefblauen Lösung nach mehrtägigem Stehen neben dem Chinon (XXXVI) hauptsächlich farblose Nadeln der Leukoverbindung ab (s.unten). Ausbeute: 60 % d. Th.

a_3) Eigenschaften des Chinons (XXXVI)

Der Farbstoff ist in sied. Benzol gering löslich (ca. 2 g/l) und daraus umkristallisierbar. Die blaue Farbe der Lösung ist bei Luftzutritt selbst beim Erhitzen relativ beständig*).

Die katalytische Hydrierung von (XXXVI) in benzolischer Suspension und mit Pt als Katalysator führt bei schneller und quantitativer H_2-Aufnahme zu der in Benzol unlöslichen, farblosen Leukoverbindung. Schon beim Absaugen färbt sich die Dihydroxyverbindung an der Luft bläulich; das Filtrat wird momentan tiefblau. In festem, getrocknetem Zustand ist diese einigermassen haltbar. Sie zeigt unter Tiefblaufärbung einen scharfen Schmp. von 205,5 - 207°.

b) 4,4'-Diphenyl-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') (XXXVII)

b_1) Herstellung von 4-Phenyl-naphthol-(1) (XXI)

α) Darstellung der Vorprodukte:

Hydrobenzoin, Diphenylacetaldehyd und γ,γ-Diphenyl-vinylessigsäure

Hydrobenzoin

Zu 196 g unter N_2 frischdestilliertem Benzaldehyd in 230 ml Äthanol und 92 g Zinkspänen wird unter N_2 und raschem Umrühren die Mischung von 278 g konz. HCl und 154 g Äthanol eingetropft. Die Zugabe geschieht so, dass die Reaktionstemperatur stets zwischen 40 - 50° bleibt. Man gewinnt 60 g Hydrobenzoin vom Schmp. 134 - 135° (aus H_2O).

*) GOLDSCHMIDT[52]) beschreibt die leichte Zersetzlichkeit der Lösung unter Vergrünen, falls das Chinon nicht "ganz rein" ist.

Diphenylacetaldehyd

50 g (0,23 Mol) Hydrobenzoin und 280 g krist. Oxalsäure werden 4 Std. im Ölbad (Badtemperatur ca. 155°) erhitzt. Nach Aufarbeitung und zweimaliger fraktionierter Vakuumdestillation erhält man den schwachgelblichen, öligen Aldehyd mit einem $Kp_{12\ Torr}$ von 175 - 176°.

Ausbeute: 21 g = 47 % d. Th.

γ,γ-Diphenyl-vinylessigsäure

Man erhitzt 20 g (0,1 Mol) Diphenylacetaldehyd, 12 g (0,11 Mol) Malonsäure und 20 g Pyridin 4 Std. auf dem Wasserbad und giesst dann die Reaktionsmischung in 300 ml Eiswasser. Das beim Ansäuern mit 2 nH_2SO_4 ausgeschiedene bräunliche Öl wird in Äther aufgenommen und die Diphenylvinylessigsäure mit Sodalösung von nicht umgesetztem Aldehyd*) abgetrennt. Nach Ansäuern isoliert man 17 g Rohprodukt vom Schmp. 110°. Die Umkristallisation aus Ameisensäure oder Benzol/Petroläther erhöht den Schmp. auf 112 - 113°.

ß) Herstellung von 4-Phenyl-naphthol-(1) (XXI)

Da der Ringschluss der γ,γ-Diphenyl-vinylessigsäure zum Naphthol (XXI) mit PCl_3 nach [31] schlecht reproduzierbar ist, sei nur die zuverlässigere Reaktion mit Essigsäureanhydrid/Natriumacetat angegeben:

3,6 g γ,γ-Diphenyl-vinylessigsäure werden mit 1,2 g Natriumacetat in 18 ml Ac_2O 3 Std. gekocht. Nach Abziehen des Anhydrids i.Vak. entacetyliert man den gelben Rückstand durch Erwärmen in 1 nNaOH. Der nun durch Ansäuern mit HCl ausgefällte Stoff wird durch Extrahieren seiner Ätherlösung mit Soda von unangegriffenem Ausgangsmaterial befreit. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleiben 1,8 g öliges Naphthol (XXI). Bei der Reinigung durch Vakuum-

*) Aus der Ätherphase kann der nichtumgesetzte Aldehyd zurückgewonnen werden, der dann einer erneuten Kondensation unterworfen wird.

destillation beobachtet man merkliche Zersetzung, sodass eine mehrfache Umkristallisation aus n-Hexan vorzuziehen ist. Man erhält (XXI) in Form gelblicher Nadeln vom Schmp. 134 - 136°, bei Tierkohlezusatz in farblosen Kristallen mit gleichem Schmelzpunkt.

b_2) Dehydrierung von Naphthol (XXI) zum Chinon (XXXVII) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zum Aroxyl (825 mg in 11 ml Benzol) tropft man eine benzolische Lösung von 347 mg (1,58 mMol) (XXI). Aus der nach Zugabe unverändert tiefblauen Lösung fällt nach mehrtägigem Stehen das in Benzol schwerlösliche Chinon (XXXVII) aus. Aus Benzol (unter N_2): hellbräunlichviolette, filzige Nadeln vom Schmp. 248 - 249° unter Zersetzung.

Ausbeute: 280 mg = 80 % d. Th.

5,017 mg Subst.: 16,195 mg CO_2, 2,20 mg H_2O

(XXXVII) $C_{32}H_{20}O_2$ (436,48) Ber. C 88,05 H 4,62
Gef. C 88,09 H 4,91

Aus dem Filtrat gewinnt man in 15 proz. Ausbeute einen in Petroläther unlöslichen hellblauen, nicht kristallisierbaren Stoff, der als Zersetzungsprodukt des Chinons angesehen werden muss. Er ist in Benzol mit hellblauer Farbe löslich und zersetzt sich unter Dunkelfärbung unscharf bei 220°. Ausserdem isoliert man in guter Ausbeute 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol vom Schmp. 125°.

Der indigoide Farbstoff (XXXVII) ist in heißem Benzol mit tiefblauer Farbe gering löslich und kann aus Benzol unter N_2 umkristallisiert werden. Die blaue Farbe verblasst an der Luft nach einigen Stunden, unter Stickstoff bleibt sie einige Tage unverändert.

c) 4,4'-Dichlor-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1')(XXXVIII)

c_1) Herstellung von 4-Chlor-naphthol-(1) (VIIIa)

72 g (0,5 Mol) α-Naphthol werden in 300 ml $CHCl_3$ heiß gelöst und 66 g Sulfurylchlorid, mit 100 ml $CHCl_3$ verdünnt, hinzugetropft. Das Naphthol (VIIIa) kristallisiert in Form langer, farbloser Nadeln. Es zeigt nach Umkrist. aus Ligroin oder $CHCl_3$ einen Schmp. von 119 - 120°.

Ausbeute: 30 g = 33 % d. Th.

c_2) Darstellung des Chinons (XXXVIII) durch Dehydrierung von (VIIIa) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zu 2,6 g (10 mMol) "Blauem Aroxyl" in 100 ml Benzol gibt man 900 mg gelöstes Naphthol (VIIIa). Man beobachtet nach intermediärer Entfärbung rasche Farbveränderung nach blauviolett. Nach zweitägigem Stehen saugt man die ausgeschiedenen tiefdunklen Kristallnädelchen ab. Sie zeigen grüngrauen Oberflächenglanz und schmelzen nach vorherigem Sintern unscharf von 212 - 217°. Das Chinon (XXXVIII) ist aus Benzol (unter N_2!) umkristallisierbar.

Ausbeute: 0,29 g = 32 % d. Th.

4,714 mg Subst.: 11,835 mg CO_2, 1,16 mg H_2O
9,489 mg " 7,58 mg AgCl
(XXXVIII) $C_{20}H_{10}O_2Cl_2$ (353,19)

Ber.	C	67,98	H	2,85	Cl	20,08
Gef.	C	68,26	H	2,76	Cl	19,76

Die Aufarbeitung des Filtrats unter Lufteinfluss ergibt neben einem blaugrünen amorphen Pulver (Zersetzungsprodukt des Chinons) in 60 proz. Ausbeute, das eingesetzte Aroxyl als Phenol.

Das Chinon (XXXVIII) ist nur gering in heißem Benzol oder Dioxan mit tiefvioletter Farbe löslich. Bei O_2-Zutritt beobachtet man rasches Vergrünen unter Abscheidung von dunklen Flocken. Deshalb ist die Umkristallisation unter N_2 durchzuführen.

d) Versuch zur Darstellung des analogen 4,4'-Dibrom-chinons

d_1) Herstellung von 4-Brom-naphthol-(1) (VIIIb)

26 g feinverteiltes Jod in 60 ml Eisessig versetzt man unter Rühren mit 5 ml Brom und erwärmt die Mischung zur Erleichterung der JBr-Bildung auf 50°. Die erkaltete Lösung tropft man dann zu 14 g (0,1 Mol) α-Naphthol in 45 ml Eisessig. Nach Durchleiten von Luft zur Vertreibung von gasförmigem HBr wird in $NaHSO_3$-Lösung eingegossen und Natriumbicarbonat zur Neutralisation hinzugefügt. Der lilafarbene Niederschlag (17 g, Schmp. um 95°) wird aus 33 proz. Äthanol umkristallisiert. Man trennt dabei einen braunen, öligen Rückstand durch mehrfaches Dekantieren und Filtrieren ab. Aus dem Filtrat scheiden sich farblose, filzige Nadeln ab, die nach Umkristallisation aus Petroläther bei 120,0 - 120,3° schmelzen.

Reinausbeute: 2 g = 10 % d. Th.

d_2) Dehydrierung von Naphthol (VIIIb) mit Ar.

In benzolische "Blaue Aroxyl"-Lösung giesst man unter Umschütteln in Benzol gelöstes Naphthol (VIIIb) bis zur Entfärbung des Radikals. Dies ist genau beim Umsatzverhältnis (VIIIb) zu Ar. = 1:2 der Fall. Die Mischung färbt sich bald tiefviolett. Über Nacht tritt unter N_2 Farbveränderung nach grünschwarz ein. Nach Abziehen des Benzols i.Vak. und Digeration des Rückstandes mit Petroläther hinterbleibt in ca. 60 proz. Ausbeute ein wie molekulares Ag aussehendes Pulver, das einen positiven BEILSTEIN-Test zeigt. Der Stoff löst sich in Benzol mit braungelber Farbe; er zersetzt sich nach Sintern unscharf bei 290 - 295°.

Das braungelbe Petrolätherdigerat färbt sich mit aktivem Ag blau, d.h. es enthält chinolides Bromid des "Blauen Aroxyls".

Das gewünschte 4,4'-Dibrom-2,2'-dinaphthyl-chinon-(1,1') konnte nicht gefasst werden.

e) Versuch zur Darstellung des analogen 4,4'-Ditritylchinons

e_1) Herstellung von 4-Trityl-naphthol-(1) (XII)

6 g Triphenyl-carbinol und 6 g α-Naphthol werden in 80 ml Eisessig warmgelöst und bei 35 - 40° mit 10 g konz. Schwefelsäure versetzt (Erhöhung der Temperatur bewirkt zunehmende Ausbeuten an 2,4-Dityrityl-naphthol-(1)). Über Nacht kristallisiert aus der gelbgrünen Mischung das Naphthol (XII). Aus Äthanol (zur Abtrennung der Dityrityl-Verbindung) umkristallisiert, fällt (XII) mit einem Molekül Kristallalkohol an. Die Entfernung des Alkohols gelingt durch Umlösen aus wenig Benzol/viel Petroläther. Schmp. 204 - 205°.

Ausbeute: 7,5 g = 87 % d. Th.

PbO_2 färbt die benzolische Lösung von (XII) tiefrot.

e_2) Dehydrierung des Naphthols (XII) mit Ar.

im Molverhältnis 1:2

Sowohl bei der Umsetzung von kristallalkoholhaltigem als auch von lösungsmittelfreiem Naphthol (XII) in Benzol mit der berechneten Menge Radikal färbt sich die Mischung tiefrotviolett. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich in 5 proz. Ausbeute ein rotviolettes Pulver vom Schmp. 321 - 323° aus. Die weitere Aufarbeitung geschieht unter Lufteinfluss. Nach Abdampfen des Filtrats hinterbleibt in 15 - 20 proz. Ausbeute ein in Petroläther unlösliches Substanzgemisch (teils lilagefärbt, teils farblos). Aus dem rotvioletten Petrolätherextrakt fällt bei 10-tägigem Stehen in 25 - 30 proz. Ausbeute ein tiefvioletter, amorpher Stoff vom Schmp. um 260° (unter Zers.) aus. Die Chromatographie des Filtrats an saurem Al_2O_3 liefert in 60 proz. Ausbeute 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol vom Schmp. 126 - 127°.

Reines, kristallines 4,4'-Dityrityl-2,2'-dinaphthylchinon-(1,1') konnte nicht isoliert werden.

B. 3,3'-disubstituierte 1,1'-Dinaphthyl-chinone-(4,4')

a) 3,3'-Dimethyl-1,1'-dinaphthyl-chinon-(4,4')(XXIX)

a$_1$) Herstellung von 2-Methyl-naphthol-(1) (XXII)

Wie auf Seite 16 ersichtlich, geht die Herstellung des Naphthols (XXII) von 2-Methylnaphthalin aus über 3 Stufen.

Das 1. Vorprodukt 2-Methyl-1-nitro-naphthalin (Schmp.81°) erhält man nach der Literaturangabe[54] in befriedigender Ausbeute durch Nitrierung von 2-Methylnaphthalin mit konz. HNO_3 in kaltem Eisessig.

Die Überführung in 2-Methyl-naphthylamin-(1) geschieht wie folgt: 5,6 g 2-Methyl-1-nitro-naphthalin werden in 60 ml Benzol gelöst und mit 2 Spatelspitzen benzolfeuchtem RANEY-Nickel versetzt. Die Hydrierung mit katalytischem Wasserstoff erfolgt bei 50 - 60°. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Benzol i.Vak. unter N_2 abgezogen. Der ölige Rückstand erstarrt alsbald im Eisschrank.

Ausbeute: 4,7 g = 100 % d. Th.

Da das Amin gegen O_2 unbeständig ist, wird es sofort weiterverarbeitet oder aber in das schwefelsaure Salz übergeführt. Das Amin wird dazu in H_2SO_4 heißgelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Sulfat aus.

Die Diazotierung des Amins (4,7 g = 0,03 Mol)*) mit $NaNO_2$ und das Verkochen der Diazoniumverbindung in heißer hochproz. H_2SO_4 wird nach L e s s e r[35] vorgenommen. Bei der Verkochung leitet man CO_2 oder N_2 durch und destilliert mit Wasserdampf von 150 - 170°. Das übergetriebene gelbliche oder bräunliche 2-Methyl-naphthol-(1) (XXII) wird abgetrennt und nach Trocknen unter Luftausschluss aus Petroläther unter N_2 umkristallisiert. Gelbliche oder braunrötliche Kristallnadeln vom Schmp. 61,5 - 62,5°. Kristallines Naphthol (XXII) ist unter N_2 oder CO_2 begrenzt haltbar.

Ausbeute: 2 g = 43 % d. Th.

---

*) Eine Vergrösserung des Ansatzes ist nicht ratsam.

a_2) Darstellung des Chinons (XXXIX) durch Dehydrierung von Naphthol (XXII) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Setzt man 894 mg (5,66 mMol) Naphthol (XXII) in Benzol mit benzolischer "Blauer Aroxyl"-Lösung um, die in 1 ml 78,3 mg Radikal enthält, so beobachtet man bei Zugabe des 1. Äquivalents (18,9 ml) nach raschem Verbrauch des Aroxyls Tiefrotfärbung. Die Aufnahme des 2. Äquivalents verläuft langsamer und nach etwa der Hälfte der Zugabe scheidet sich ein krist. Niederschlag*) aus. Nach 12-stünd. Stehen nimmt die rote Reaktionsmischung, allerdings bedeutend langsamer, weiteres Radikal unter Entfärbung auf (insg. 2,75 Äquiv.). Das ausgefallene Chinon (XXXIX) wird abgetrennt und mit wenig Benzol gewaschen. Aus Benzol: glänzende, tiefbraunrote Nädelchen, die sich bei Verreiben karminrot färben. Bei der Schmelzprobe färbt sich (XXXIX) schon ab 230° zunehmend dunkler, ohne aber unterhalb von 365° zu schmelzen.

Ausbeute: 300 mg = 30 % d. Th.

4,807 mg Subst.: 14,89 mg CO_2, 2,25 mg H_2O

(XXXIX) $C_{22}H_{16}O_2$ (312,35) Ber. C 84,59 H 5,16
Gef. C 84,53 H 5,24

Aus dem Filtrat gewinnt man nach Abziehen des Benzols und Digeration mit Petroläther 500 mg gelborangegefärbtes Pulver, das nach Lösen in wenig Benzol und Animpfen mit krist. Chinon (XXXIX) nicht kristallisiert werden konnte. Aus der Petrolätherfraktion isoliert man 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol.

---

*) Einige Dehydrierungsversuche, u.a. durch Reaktion von 2 Mol bzw. 3 Mol Ar. mit 1 Mol (XXII) führten aus unbekanntem Grund zu nicht-kristallinen Stoffen. Man erhält in sehr guter Ausbeute petroläther-unlösliche, orangegefärbte Pulver, die aus tiefroter, benzolischer Lösung auch durch Animpfen nicht kristallisiert werden konnten. Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist wie bei kristallinem Chinon (XXXIX) tiefgrün.

Das Chinon (XXXIX) ist aus Benzol umkristallisierbar. Die konz. schwefelsaure Lösung ist tiefgrüngefärbt.

Die Reduktion zur Leukoverbindung (Schmp. 235° unter Zers.) gelingt mit Natriumdithionit und katalytischem Wasserstoff.

UV-Spektrum in $CHCl_3$: Maxima bei 318 mμ (31446 cm^{-1}) und 367 mμ (27247 cm^{-1})
(in Übereinstimmung m. CASSELBAUM[19])

b) 3,3'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthyl-chinon-(4,4') (XL)

b_1) Herstellung einer 2-Methoxy-naphthol-(1)-Lsg. (XXIII)

Vorprodukt: 1-Brom-nerolin

Zu 40 g (0,25 Mol) Nerolin vom Schmp. 71 - 72° werden unter Rühren 40 g (0,25 Mol) Brom in 100 ml Eisessig zugetropft. Nach Eingießen in Wasser wird das Rohprodukt gesammelt und aus Eisessig umkristallisiert.
Farblose Kristalle vom Schmp. 84 - 85°.

Ausbeute: 46 g = 80 % d. Th.

Die benzolische Lösung des Naphthols (XXIII) gewinnt man wie folgt: Man fügt 5 g Mg-Späne und 0,1 ml Brom (zum Start) zu 40 g (0,17 Mol) 1-Brom-nerolin und kocht 15 Std. unter Rückfluss und Rühren. Nach Abkühlen leitet man 3 Std. lang trockenen O_2 durch das Gemisch; dabei färbt sich dieses orangegelb. Nach vorsichtigem Zersetzen mit verd. HCl wird die wässrige Phase mehrmals mit Äther extrahiert und die Auszüge werden mit der organischen Phase vereinigt. Die organische Lösung wird mit 1 proz. Natronlauge geschüttelt (Überführung in das Naphtholat), der alkalische Extrakt angesäuert und das ausgefallene Produkt in Benzol aufgenommen. Danach wird die Lösung gehälftet und der Dehydrierung unterworfen.

b_2) Darstellung des Chinons (XL) durch Dehydrierung von 2-Methoxy-naphthol-(1) (XXIII)

α) mit Bleidioxyd

Eine Hälfte der nach b_1) gewonnenen, benzolischen Lösung von (XXIII) kocht man 25 Min. mit 50 g PbO_2 und trennt dann das Oxydationsmittel von der heißen, tiefrotvioletten Lösung ab. Über Nacht kristallisiert das Chinon (XL) in Form grünlich-schillernder Nädelchen vom Schmp. 241,5 - 242,5° (Zers.) aus. Ausbeute: 150 mg.

ß) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (Ar.)

Zur anderen Hälfte der benzolischen Lösung von (XXIII) gibt man bei Zimmertemperatur benzolische "Blaue Aroxyl"-Lösung. Als Kriterium für unterschüssiges Radikal wird das Auftreten der rotvioletten Farbe angesehen; bei überschüssigem Aroxyl würde sich die Mischungsfarbe nach blauviolett verändern. Verbrauch an Radikal: 14,4 g (bei dem Umsatzverhältnis (XXIII) : Ar. = 1:2 hätte demnach in der Lösung 4,8 g Naphthol (XXIII) vorgelegen, s. b_1)). Nach 1-tägigem Stehen saugt man das ausgeschiedene, nadelige Chinon (XL) ab. Die Umkristallisation aus Benzol unter N_2 liefert die Verbindung (XL) vom Schmp. 244,0 - 244,5° (Zers.)*).

Ausbeute: 1,8 g, d.h. das Zwölffache der Ausbeute mit PbO_2.

UV-Spektrum in $CHCl_3$: Maximum bei 338 - 340 mμ (ca. 29400 cm^{-1}).

Bei der katalytischen Hydrierung (Pt als Katalysator) des Chinons (XL) in Benzol wird die theoretische Menge H_2 aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und der in Benzol schwerlöslichen Dihydroxyverbindung (Schmp. 263 -265°) färbt sich das farblose Filtrat momentan tiefrot.

*) Nach CASSELBAUM[19] ist das Chinon (XL) nicht umkristallisierbar; angegebener Schmp.: 240 - 245°.

c) Versuch zur Darstellung des analogen 3,3'-Dichlor-chinons

c_1) Herstellung von 2-Chlor-naphthol-(1) (IX)

Das nach dem Verfahren von K a s t[11] neben 4-Chlor-naphthol-(1) (s.S. 107) entstehende Naphthol (IX) ist durch Wasserdampfdestillation oder fraktionierte Kristallisation aus Ligroin oder Petroläther schlecht und in unbefriedigender Ausbeute zu reinigen. Auch die chromatographische Trennung der beiden Naphthole an basischem Al_2O_3 befriedigt nicht.

In besserer Ausbeute gelingt die Reindarstellung von (IX) durch Umsetzung von α-Naphthol mit alkalischem NaOCl[13]. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Ligroin oder Petroläther erhält man das Naphthol (IX) in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 60,5 - 61,5°.

c_2) Dehydrierung von (IX) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zu in Benzol gelöstem Naphthol (IX) (1,4 g = 7,84 mMol) tropft man das berechnete benzolische "Blaue Aroxyl" (4,1 g). Die ursprünglich farblose Lösung färbt sich sofort violett. Nach mehrtägigem Stehen und Einengen unter N_2 fällt aus der rotvioletten Mischung in ca. 15 proz. Ausbeute ein tiefdunkler Niederschlag vom Schmp. über 365° aus. Die Aufarbeitung des Filtrats liefert in 70 proz. Ausbeute ein hellrotviolettes, petroläther-schwerlösliches Pulver vom Schmp. über 365°, das sich in Benzol tiefrotviolett löst. Das eingesetzte Aroxyl wird nach Chromatographie an saurem Al_2O_3 als reines, farbloses 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol wiedergefunden.

Die Elementaranalyse der beiden Dehydrierungsprodukte weist auf starke Chlorabspaltung hin (ca. 35 - 40 % d. Th.):

Tiefdunkler Stoff:

9,991 mg Subst.: 4,87 mg AgCl
Ber. Cl 20,08
Gef. Cl 12,06

Rotvioletter Stoff:

10,122 mg Subst.: 5,44 mg AgCl
Ber. Cl 20,08
Gef. Cl 13,29

5. Naphthole, die polymere Dehydrierungsprodukte ergeben

A. Dehydrierung von α-Naphthol und α-Dinaphthol (XIII)

a) Polymeres (XLI) (vgl. S. 56)

a_1) Darstellung von (XLI) durch Dehydrierung von α-Naphthol mit Ar. im Molverhältnis 1:2

Zur Dehydrierung wird das von FLUKA gelieferte fast farblose, analysenreine Präparat oder das farblose α-Naphthol reinst von MERCK (Schmp. 95 - 96°) verwendet.

Zu einer aus 10 g 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol in 100 ml Reinbenzol, wie auf S. 85 beschrieben, im "Stickstofftrichter" bereiteten "Blauen Aroxyl"-Lösung (Abwandlung der Vorschrift: nach Waschen mehrstünd. Stehen zur Abtrennung des restlichen Wassers, aber kein Trocknen mit Na_2SO_4) gießt man unter Umschütteln das in Benzol gelöste α-Naphthol (2,5 - 2,6 g); man beobachtet dabei nach kurzfristiger Entfärbung eine intensiven Violettfärbung der Mischung. Die Lösung wird im N_2-Strom in einen mit N_2 gefüllten Mehrhalskolben einfiltriert und 4 Tage unter N_2 stehengelassen. Die ausgeschiedene, tiefdunkle, amorphe Dehydroverbindung (XLI) wird abgesaugt, mehrmals mit Benzol und Petroläther gewaschen und bei 1 Torr getrocknet. Schmp. oberhalb 365°.

Ausbeute: 1,7 g = 66 % d. Th.

Aus dem Filtrat isoliert man in etwa 30 proz. Ausbeute ein braunviolettes, in Petroläther unlösliches, amorphes Pulver vom Schmp. über 365°.

Das eingesetzte "Blaue Aroxyl" wird in über 90 proz. Ausbeute als das entsprechende reine Phenol wiedergefunden.

Da eine weitere Reinigung bzw. Überführung in kristallines (XLI) aufgrund der S. 56 beschriebenen Löslichkeitseigenschaften nicht möglich ist, wird der nach Trocknen erhaltene Stoff für die analytischen Untersuchungen unmittelbar eingesetzt.

4,789 mg Subst.: 14,66 mg CO_2, 1,92 mg H_2O

(XLI) $(C_{15}H_6O)_n$ $(284,3)_n$ Ber. C 84,48 H 4,26
Gef. C 83,54 H 4,49

Molgewicht (nach BECKMANN in Dioxan (E_g = 4,545)): 568

204,0 mg Subst.: 13,4926 g Dioxan, Δ t 0,121°

Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOFF:

148 mg (XLI) geben bei 727 Torr und 20,5° 17,2 ml Methan, d.h. 66 % d. Th., berechnet auf ein "Dinaphthochinon".

Zur Technik ist zu bemerken, dass 296 mg Dehydroverbindung (XLI) in 10 ml abs. Anisol unter N_2 in einem Saugfinger mit Hahn und Schliff bei oftmaligem Umschütteln nach 1 Stunde*) vollständig gelöst werden**). 5 ml dieser Lösung werden unter N_2 abpipettiert, in die Apparatur eingebracht und die Bestimmung wie üblich durchgeführt. Die Reaktion ist allerdings erst nach 6 Std. beendet.

Hydrierung von (XLI) mit katalytischem H_2:

429 mg (1,5 mMol) "Dinaphthochinon" in abs. Dioxan verbrauchen bei 730 Torr und 22° in 6 Tagen 15 ml H_2, d.h. 40 % d. Th., berechnet auf "Dinaphthochinon".

b) Polymeres (XLII) (vgl. S. 59)

b_1) Darstellung von (XLII) durch Dehydrierung von α-Naphthol mit Ar. im Molverhältnis 1:1

Zu 4,1 g (28,5 mMol) α-Naphthol in Benzol tropft man unter Rühren das berechnete "Blaue Aroxyl" (7,44 g in 80 ml benzol. Lösung). Die Farbe der Mischung verändert sich über gelb und grün nach tiefviolett; 1 Std. nach beendeter Zugabe

*) Längere Einwirkung des Anisols verursacht, wie S. 56 beschrieben, Verfärbung der tiefblauvioletten Lösung nach braun.

**) Bei unmittelbarer Zugabe der Substanz zum Anisol in die Apparatur ist das Lösen ohne Verschmutzen des 2. Schenkels infolge des erforderlichen heftigen Umschüttelns unmöglich. Die Dehydroverbindung (XLI) muss vor Zugabe des GRIGNARDS völlig gelöst sein, da sie sonst bei der Reaktion teilweise ungelöst bleibt.

beobachtet man Verblassen nach gelb oder braunrot. Nach Abziehen des Benzols i.Vak. (unter N_2) hinterbleibt bei Digeration mit Petroläther das gelbe oder hellbräunliche Dehydrierungsprodukt (XLII) als unlöslicher Anteil. Schmp. über 365° unter Dunkelfärbung.

Ausbeute: 3,2 g = 80 % d. Th.

Versuche zur Kristallisation von (XLII) sind fehlgeschlagen.

Aus dem Petrolätherfiltrat gewinnt man in 90 proz. Ausbeute reines, farbloses 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol.

b_2) Methylierung von (XLII) mit Diazomethan

Erst nach 8-wöch. Stehen einer Lösung des Polymeren in Tetrahydrofuran mit überschüssigem ätherischem CH_2N_2 sind die Hydroxylgruppen quantitativ verätherт. Das nach Abziehen der Lösungsmittel anfallende gelbe*) Rohprodukt ist in Benzol und CCl_4 löslich, in Äthanol und Petroläther unlöslich und weist ein unscharfes Schmelzverhalten auf. Die Reinigung durch Fällung aus benzol. Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Äthanol liefert in 20 proz. Ausbeute ein hellgelbes Pulver, das sich unter Dunkelfärbung ab 310° zersetzt.

b_3) Acetylierung von (XLII) mit Acetylchlorid/Pyridin

Man setzt 720 mg der Dehydroverbindung (XLII) mit 1,5 g Acetylchlorid in 25 ml Pyridin um und kocht 20 Min. unter Rückfluss. Beim Eingießen der Reaktionsmischung in Eiswasser scheiden sich 700 mg hellbräunliches Produkt ab. Fällungsversuche aus Methanol/Petroläther, Benzol/Petroläther oder Umkristallisation aus Eisessig liefern gelbliche, amorphe Substanzen, die oberhalb von 365° schmelzen, aber sich schon ab 300° zunehmend bräunen.

---

*) Die Farbe des Rohprodukts bleibt bei Luftzutritt unverändert im Unterschied zu dem Polymeren (XLII).

c) Polymere (XLIII) und (XLIV) (vgl. S. 61/62)

c_1) Herstellung von α-Dinaphthol (XIII)

Zu 12,5 g α-Naphthol in 1,5 l sied. Wasser tropft man unter Rühren 260 ml einer 5 proz. $FeCl_3$-Lösung. Der von der Oxydationslösung abgetrennte hellbräunlich-violette Niederschlag wird in 1 l sied. Wasser suspendiert, abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

Ausbeute: 11 g = 90 % d. Th.

Nach Behandeln mit sied. Benzol schmilzt das darin schwerlösliche, fast farblose Dinaphthol (XIII) um 260°. Die Reindarstellung gelingt nach mehrfacher fraktionierter Umkristallisation durch Lösen in wenig erwärmtem Äthanol und Zugabe von Äthylendichlorid oder Benzol. Man erhält so 4 g farblose Kristalle, die je nach Fraktion im Bereich von 285 - 299° unter Dunkelfärbung schmelzen und Schmelzintervalle von mehreren Graden aufweisen. Die Umkristallisation aus Äthylendibromid[19] liefert grobkristallines, aber graues α-Dinaphthol vom Schmp. 295 - 298°.

4,903 mg Subst.: 15,01 mg CO_2, 2,27 mg H_2O *)
3,226 mg Subst.: 9,90 mg CO_2, 1,45 mg H_2O **)

(XIII) $C_{20}H_{14}O_2$ (286,31) Ber. C 83,89 H 4,93
Gef. C 83,54 H 5,18*)
C 83,75 H 5,03**)

c_2) Darstellung des Polymeren (XLIII) durch Dehydrierung von α-Dinaphthol (XIII) mit Bleitetraacetat

Zu einer Suspension von 0,5 g Dinaphthol (XIII) in 15 ml Eisessig bringt man unter N_2 in kleinen Portionen 0,8 g farbloses $Pb(OAc)_4$ in 30 ml Eisessig und rührt anschliessend noch 30 Minuten. Die bei Zugabe braunrote Farbe verändert sich über tiefbraun nach tiefviolett. Nach Zufügen von

*) Analyse einer Probe vom Schmp. 294 - 298° (3x aus Äthanol/Äthylendichlorid umkristallisiert).
**) Analyse einer Probe vom Schmp. 288 - 290° (2x aus Äthanol/Äthylendichlorid umkristallisiert).

4 Tropfen Äthylenglykol und nochmaligem 1/4-stünd. Rühren wird der tiefdunkle Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Man erhält die amorphe, bis 365° unschmelzbare Dehydroverbindung (XLIII) in 84 proz. Ausbeute.

Das tiefdunkle Polymere (XLIII) ist unlöslich in Petroläther, nur spurenweise löslich in heißem Methanol und Äther und gering löslich in Essigester mit blauer Farbe; mässige Löslichkeit findet man in Chloroform (blau) und Tetrahydrofuran (blauviolett). Natriumdithionit entfärbt die tiefgefärbten Lösungen. Die Aufarbeitung eines chloroformischen Reduktionsansatzes liefert ein lilagraues Pulver vom Schmp. oberhalb 300° (kein α-Dinaphthol!). Die von E d w a r d s [52]) angegebene Reduktion von (XLIII) mit $Na_2S_2O_4$ in methanolischer Lösung ist ebenso wie die Umkristallisation des Dehydrierungsproduktes (XLIII) aus Essigester/Petroläther aus Löslichkeitsgründen undurchführbar.

c$_3$) Darstellung des Polymeren (XLIV) durch Dehydrierung von α-Dinaphthol (XIII) mit Ar. im Molverhältnis 1:2

2,0 g Dinaphthol (XIII) (Schmp. 295 - 299°) werden in 250 ml Äthanol gelöst und unter Rühren rasch mit 39,4 ml einer benzolischen Aroxyllösung versetzt (1 ml enthält 92,9 mg "Blaues Aroxyl"). Bei der Zugabe fällt ein tiefdunkler Niederschlag aus der blauvioletten Lösung aus, der nach 1-stünd. Rühren abgesaugt und mit Äthanol und Petroläther gewaschen wird. Nach Trocknen: 570 mg Polymeres (XLIV). Das Filtrat bleibt 12 Std. unter N_2 *). Man gewinnt danach eine weitere Fraktion der tiefdunklen Dehydroverbindung (XLIV). Die ursprünglich tiefblauviolette Farbe des Filtrats verblasst bereits merklich. Gesamtausbeute: 1,2 g = 60 % d. Th.

4,859 mg Subst.: 14,905 mg CO_2, 1,93 mg H_2O

(XLIV) $(C_{20}H_{12}O_2)_n$ $(284,3)_n$ Ber. C 84,48 H 4,25
Gef. C 83,71 H 4,44

*) Nach 4-tág. Stehen der Reaktionslösung unter N_2 (analog zur bivalenten Dehydrierung von α-Napthol) verändert sich die blauviolette Farbe nach graublau.

Das Löslichkeitsverhalten der Dehydroverbindung (XLIV) entspricht dem des Polymeren (XLIII). Natriumdithionit entfärbt die blauviolette Lösung von (XLIV) in Tetrahydrofuran.

Katalytische Hydrierung des Polymeren (XLIV)

321 mg (1,13 mMol) Polymeres (XLIV) werden in abs. Tetrahydrofuran bei 720 Torr und 21,5° mit Platin als Katalysator hydriert. Bereits nach 5 Min. (Aufnahme von 6,5 ml H_2 = 23 % d. Th.) ist die Lösung grüngefärbt. Im Verlauf von 7 Std. werden noch 2,7 ml H_2 unter Gelbfärbung verbraucht; d.h. insgesamt 33 % d. Th., berechnet auf "Dinaphthochinon". Die Aufarbeitung unter N_2 liefert einen graugrünen, amorphen Stoff vom Schmp. oberhalb 300°, der sich an der Luft violett färbt und deshalb nicht mit α-Dinaphthol (XIII) identisch ist. Man beobachtet beim Auswaschen des Katalysators mit Tetrahydrofuran sofortige Blauviolettfärbung des Lösungsmittels.

UV-Spektren der Polymeren (XLIV) und (XLIII)

Das UV-Spektrum von (XLIV), gemessen in Dioxan, weist keine intensiven charakteristischen Absorptionsbanden auf. Im Bereich von 220 - 900 mμ findet man flache Maxima bei 220 mμ (45455 cm^{-1}), 550 mμ (18182 cm^{-1}) und 900 mμ (11111 cm^{-1}). Im UV-Spektrum von (XLIII) ist das Maximum bei 220 mμ besser ausgebildet; ein flaches Maximum um 305 mμ (32787 cm^{-1}) tritt neu hinzu. Die Absorption im Bereich von 340 - 900 mμ ist in beiden Spektren gleich.

d) Dehydrierung von 1 Mol α-Naphthol mit 3 Mol Aroxyl

d,) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (Ar.)

Man fügt unter Rühren 2,52 g "Blaues Aroxyl" in 100 ml Benzol zu 463 mg (3,21 mMol) α-Naphthol in 50 ml Benzol. Auch nach 3-täg. Stehen unter N_2 beobachtet man noch keine Entfärbung des Radikals; ein tiefdunkler Niederschlag hat sich nicht abgeschieden. Bei Lufteinwirkung verblasst die tiefblaue Lösung zuerst nach grün (Peroxydbildung des "Blauen Aroxyls"), über Nacht verändert sich die Farbe dann nach tiefviolett und nach 4 Tagen saugt man ein tief-

dunkles Produkt ab, das sich bis 365° als unschmelzbar erweist und aufgrund des IR-Befundes mit dem Polymeren (XLI) identisch ist.

Ausbeute: 120 mg = 25 % d. Th.*)

d_2) mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl

924 mg (4 mMol Radikal) dimeres 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (Schmp. 105°) werden in Benzol teils gelöst, teils suspendiert. Bei Zugabe von 288 mg (2 mMol) α-Naphthol geht das restliche Aroxyl unter Entfärbung in Lösung. Wie auf S. 63 bereits beschrieben, beobachtet man einige Minuten später eine tiefviolette Farbe, die innerhalb von 2 Std. verblasst. Das 3. Äquivalent Cyan-Radikal (462 mg) wird spatelweise eingebracht. Nach 3-täg. Stehen unter N_2 saugt man das tiefdunkle, amorphe Dehydrierungsprodukt (XLV) vom Schmp. oberhalb 365° ab. Die Aufarbeitung liefert noch 180 mg eines tiefdunklen Stoffs, der in Petroläther unlöslich ist. Das 4-Cyan-phenol (Schmp. 144 - 145°) findet man in Form fast farbloser Kristalle.

Ausbeute: 100 mg = 35 % d. Th.

B. Darstellung der Polymeren (XLVI) bzw. (XLVII) durch bivalente bzw. tetravalente Dehydrierung von 1,8-Dihydroxynaphthalin (XXIV) mit "Blauem Aroxyl"

a) Polymeres (XLVI) (vgl. S. 94)

Nach Zugabe von 800 mg (5 mMol) 1,8-Dihydroxynaphthalin (XXIV) in 70 ml Benzol zu 2,6 g (10 mMol) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl in 100 ml Benzol färbt sich die blaue Mischung allmählich grün. Nach Stehen scheidet sich die fliedergrüne, amorphe Dehydroverbindung (XLVI) aus der nun gelblichen Lösung aus. Schmp. oberhalb 320°.

Ausbeute: 800 mg = 100 % d. Th.

---

*) Bei der Dehydrierung des α-Naphthols mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:2 (s.S.115) (gleiche Konzentrationen wie oben) erreichte ich ebenfalls nur Ausbeuten um 30 % an Polymerem (XLI). Bei grösserer Konzentration der Reagenten, wie z.B. auf S. 115, wäre eine Erhöhung der Ausbeute auf 60-70 % an (XLI) wahrscheinlich.

Die Dehydroverbindung (XLVI) dunkelt an der Luft rasch. Die Hochvakuumsublimation bei 300° liefert kein Sublimat. Sowohl in organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Benzol, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Dimethylformamid, Tetrachloräthan und Nitrobenzol als auch in anorganischen, wie konz. Schwefelsäure, Claisenlauge und wässrige konz. Natronlauge besteht nur spurenweise Löslichkeit.

1) Polymeres (XLVII)

Die Einwirkung von 2,6 g (10 mMol) "Blauem Aroxyl" in 100 ml Benzol auf 400 mg (2,5 mMol) 1,8-Dihydroxynaphthalin (XXIV) liefert nach Stehen der Reaktionslösung das tiefschwarze, unschmelzbare Dehydrierungsprodukt (XLVII)*) in schwerfiltrierbarer Form. Die Dehydroverbindung (XLVII) ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die völlige Unlöslichkeit in Nitrobenzol weist darauf hin, dass kein 4,9-Dihydroxy-perylenchinon-(3,10) gebildet wird, da dieses in sied. Nitrobenzol mit roter Farbe löslich wäre.

6. Versuche zur Darstellung "stabiler" Naphthoxyle

A. 2,4-disubstituierte α-Naphthol-Derivate

a) 2,4-Dichlor-naphthol-(1) (Xa)

α) Herstellung von (Xa)

Zu 20 g α-Naphthol in 150 ml Eisessig wird Chlorgas bei 5 - 7° eingeleitet. Die Reaktion ist beendet, wenn die eintretenden Gasblasen tiefdunkle Wolken erzeugen. Nach Stehen im Eisschrank werden die fast farblosen Kristalle abgesaugt. Eine Probe davon löst sich vollständig in Natronlauge, d.h. das Trichlorketon, das durch Weiterchlorierung des Naphthols (Xa) entsteht, hat sich noch nicht gebildet. Aus Petroläther: glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 105,5°.

Ausbeute: 16 g = 53 % d. Th.

---

*) vgl. auch S. 33 - Dehydrierung mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung.

a_2) Dehydrierung des Naphthols (Xa) mit Ar. im Molverhältnis 1:1

Bei der Reaktion von 650 mg (3,05 mMol) 2,4-Dichlor-naphthol (Xa) in Benzol mit 797 mg "Blauem Aroxyl" in 30 ml Benzol erhält man sofort eine reinviolette Mischung, die noch weiteres Radikal verbraucht*). 12 Std. später ist die Farbe noch unverändert; ein Niederschlag scheidet sich nicht ab. Beim Abdampfen des Benzols an der Luft beobachtet man (bis kurz vor der Trockne) Verfärbung nach tiefblau. Es hinterbleibt neben 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol ein braunrotes Harz, das stark nach Chlor riecht und in Petroläther vollständig mit gelber Farbe löslich ist.

b) 2,4-Dibrom-naphthol-(1) (Xb)

b_1) Herstellung von (Xb)

14,4 g (0,1 Mol) α-Naphthol werden in 70 ml Eisessig gelöst und 32 g Brom in 30 ml Eisessig bei 5 - 7° langsam unter Rühren zugetropft. Kristallines, farbloses Naphthol (xb) scheidet sich bereits während der Zugabe ab. Aus Petroläther: farblose Kristallnadeln vom Schmp. 105,7-106,0°, die sich an der Luft nach blau verfärben.

Ausbeute: 16,5 g = 53 % d. Th.

b_2) Dehydrierung von (Xb) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (Ar.)

α) im Molverhältnis 1:1

Zu 1,2 g (4 mMol) (Xb) in Benzol tropft man langsam 1,04 g "Blaues Aroxyl" in 40 ml Benzol. Nach 1/3 der Zugabe ist die Lösung braunrot-, bei 2/3 rotviolettgefärbt, erst

*) Nach Zugabe der doppelten Menge Aroxyl zu 2,4-Dichlor-naphthol (Xa) findet man keine kurzfristige Entfärbung der Mischung, wie sie bei α-Naphthol, 4-Brom- und 4-Chlor-naphthol-(1) eintritt. Die Farbe bleibt tiefblau, nach mehrtägigem Stehen unter Stickstoff kommt ein violetter Farbton hinzu; ein tiefdunkler Niederschlag fällt aber nicht aus. Nach Abziehen des Benzols i.Vak. und Digerieren mit Petroläther hinterbleibt in ca. 25 proz. Ausbeute ein tiefdunkler Rückstand (Schmp. 179 - 182°), der in Benzol mit blauvioletter Farbe löslich ist.

beim letzten Drittel färbt sich die Mischung tiefblau. Bereits 3/4 Std. später beobachtet man Verfärbung nach braun, über Nacht nach braunrot. Da sich kein Niederschlag abgeschieden hat, wird das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält ein hellbraunes Harz. Beim Aufnehmen in Petroläther bleiben 400 mg hellbraunes, bromhaltiges Produkt (Zersetzung um 180°) ungelöst, das in Benzol mit hellgelber Farbe löslich ist. Der harzige Filtratrückstand riecht intensiv nach Brom.

B) im Molverhältnis 1:2

Wie schon bei Dichlornaphthol (Xa) wird das vorgelegte "Blaue Aroxyl" (2,6 g) nach Zugabe der berechneten Menge an 2,4-Dibrom-naphthol (Xb) (1,5 g) nicht entfärbt; d.h. man beobachtet keine Veränderung der tiefblauen Farbe. Die Lösung verfärbt sich allerdings sehr rasch nach grünbraun, ohne dass ein Niederschlag ausfällt. Nach Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein braungelber, nicht harziger Rückstand. Die Digeration mit Petroläther hinterlässt 1 g eines hellgrüngrauen Pulvers. Die Substanz vom Zersetzungspunkt 206° ist in Benzol mit hellbrauner Farbe löslich; sie enthält noch Halogen, zeigt aber mit aktivem Silber keine Blaufärbung (kein chinolidgebundenes Brom!). Aus dem orangegelben Petrolätherfiltrat isoliert man durch Sublimation i.Vak. kristallines 1-Brom-4-oxo-1,3,5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5).

c) 2,4-Dityryl-naphthol-(1) (XI)

c_1) Herstellung von (XI)

20 g (0,14 Mol) α -Naphthol und 30 g (0,115 Mol) Triphenylcarbinol (Schmp. 157 - 158°) werden in 50° warmen reinen Eisessig (2x über $KMnO_4$ abdest.) gelöst. Unter Rühren tropft man zu der auf 70 - 75° erhitzten Lösung im Verlauf von 45 Min. 40 g konz. Schwefelsäure p.A.. Danach wird die tiefbraune Mischung noch 5 Std. bei 75° gehalten; Es scheidet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach 12-stünd. Stehen wird abgesaugt (aus dem Filtrat können noch 3 g des athanolunlöslichen Naphthols

(XI) gewonnen werden), mit Eisessig gewaschen und mit erwärmtem Äthanol zur Entfernung des 4-Trityl-naphthols-(1) (XII) digeriert. Man kristallisiert das fast farblose Rohprodukt mit Schmp. 227 - 230° aus Ligroin und Benzol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 248 - 251°.

Ausbeute: 24,5 g = 73 % d. Th. bzgl. Triphenylcarbinol.

4,789 mg Subst.: 16,115 mg CO_2, 2,48 mg H_2O

(XI) $C_{48}H_{36}O$ (628,77) Ber. C 91,68 H 5,77
Gef. C 91,83 H 5,79

Methyläther von (XI)

1-monat. Stehen von 21 ml 0,7-molaren ätherischen Diazomethanlösung mit 1,26 g Naphthol (XI) in 25 ml abs. Tetrahydrofuran ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. ein fast farbloses, amorphes Rohprodukt mit Schmp. um 300°. Man erhält aus Benzol den feinkristallinen, farblosen Methyläther vom Schmp. 305 - 306°.

4,994 mg Subst.: 16,755 mg CO_2, 2,59 mg H_2O

$C_{49}H_{38}O$ (642,79) Ber. C 91,55 H 5,96
Gef. C 91,54 H 5,80

2-Trityl-naphthochinon-(1,4)

Bei mehrwöchiger Einwirkung von Brom auf das in Eisessig suspendierte Naphthol (XI) geht dieses in Lösung. Gleichzeitig scheiden sich gelbe Kristalle in geringer Ausbeute ab. Nach Trocknen i.Vak. schmilzt die Verbindung von 220 - 222°

4,963 mg Subst.: 15,77 mg CO_2, 2,35 mg H_2O (kein AgBr)

$C_{29}H_{20}O_2$ (400,45) Ber. C 86,98 H 5,04
Gef. C 86,71 H 5,30

Unreines 2-Trityl-naphthochinon-(1,4) bildet sich auch bei mehrstündiger Oxydation von (XI), in Eisessig suspendiert, mit konz. Salpetersäure. Das mit Wasser ausgefällte, orangegelbe Reaktionsprodukt wird nach Trocknen mit Petroläther behandelt. Das darin unlösliche orangegelbe Pulver schmilzt dann bei 218 - 220°.

Die in der Literatur[17] beschriebene Herstellung von 2-Trityl-naphthochinon-(1,4) durch Tritylierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin in Eisessig führt nicht zum Ziel. Man erhält nach Zusatz von Wasser ein violettes Rohprodukt, das in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich ist. Die Umkristallisation aus Äthanol/Benzol liefert nicht die angegebenen "kanarien"-gelben Kristalle vom Schmp. 222 - 223°.

b) Darstellung des 2,4-Ditritylnaphthoxyls durch Dehydrierung von 2,4-Ditritylnaphthol-(1)(XI)

α) mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III)

10 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) und 7 g Kaliumhydroxyd werden in einem 500 ml-"Stickstofftrichter" in 170 ml sauerstoffreiem Wasser unter N_2 gelöst und mit einer Lösung von 2,5 g (4 mMol) (XI) in 150 ml Reinbenzol versetzt. Die benzolische Phase färbt sich kurzfristig blassviolett, nach Umschütteln aber tiefbraungrün. Schüttelddauer 30 Min.. Nach Abtrennung der Oxydationslösung, 4-maligem Auswaschen mit sauerstoffreiem Wasser und 1-stünd. Trocknen mit Na_2SO_4 gibt man 20 ml der benzolischen Lösung zu NaJ in Eisessig p.A. und titriert das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise.*) Man findet 6 1/2 Std. nach der Dehydrierung (durch die schlechte Trennung der Phasen bedingt) den Verbrauch von 1,7 ml n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 32 % Radikal.**) (In 20 ml Lösung müssten bei 100 proz. Überführung in das "Naphthoxyl" 0,53 mMol Radikal sein, d.h. ein Verbrauch von 5,3 ml n/10-$Na_2S_2O_3$ wäre zu erwarten).
Die austitrierte Lösung ist gelbgefärbt, verfärbt sich aber an der Luft nach braun.

*) Es ist ratsam nach Zugabe der Reagenten mit der Titration 10 Min. zu warten (s.S. 127).

**) In einem Vorversuch wird festgestellt, dass eine derart dehydrierte 0,01-molare benzolische Lösung von (XI) intensive EPR-Resonanz zeigt und ein symmetrisches Signal mit 12 Linien aufweist.

Bei der Variation der Oxydationsdauer desselben Ansatzes ermittelt man die folgenden Radikalgehalte: Schütteldauer 120 Min.. Die Titration (4 Std. nach beendeter Dehydrierung) des von je 20 ml Radikallösung ausgeschiedenen Jods ergibt sofort nach Zugabe zu NaJ/AcOH den Verbrauch von 1,86 ml n/10 $Na_2S_2O_3$ ≙ 35 % Radikal, 3 Min. nach Zugabe: 2,67 ml n/10 $Na_2S_2O_3$ ≙ 50 % Radikal und 10 Min. nach Zugabe 2,8 ml n/10 $Na_2S_2O_3$*) ≙ 53 % Radikal.

Der Radikalgehalt erniedrigt sich im Verlauf von 24 Std. auf 45 % (Titration 10 Min. nach Zugabe).

Schütteldauer 300 Min.. 2 Std. nach Beendigung der Dehydrierung findet man bei Titration 10 Min. nach Zugabe einen Thiosulfatverbrauch, der einem Radikalgehalt von 42 % entspricht; nach 2 Tagen ist dieser auf 25 % abgesunken.

β) mit Bleidioxyd

1 g (1,6 mMol) 2,4-Ditritylnaphthol (XI) wird in 100 ml Benzol gelöst und mit 10 g braunem PbO_2 (aus $Pb(OAc)_2$ + Cl_2) dehydriert. Man schüttelt 4 Std., pipettiert von der tiefbraungrünen Lösung unter N_2 jeweils 20 ml ab und titriert jodometrisch in der schon beschriebenen Weise. Durchschnittlicher Verbrauch (unter Berücksichtigung des Blindwerts): 3,85 ml n/20 $Na_2S_2O_3$-Lösung ≙ 60 % Radikal.

Dehydriert man analog mit handelsüblichem tiefdunklem PbO_2 p.A., findet man Radikalgehalte von 35 - 40 %. Die Farbe der Lösung ist nur graubraun.

γ) mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:1

Vorversuche:

Zu 6 mg (ca. 0,01 mMol) 2,4-Ditritylnaphthol (XI) in einem EPR-Messrohr pipettiert man unter N_2 1 ml einer $5x10^{-4}$-molaren "Blauen Aroxyl"-Lösung (durch Verdünnung

*) unter Berücksichtigung des Blindwertes (0,15 ml): Thiosulfatverbrauch der reinen NaJ/AcOH-Lösung nach 10-minut. Stehen.

von 1 ml einer 2,75 x 10^{-2}-molaren Lösung mit 49 ml frischhergestelltem abs. Benzol gewonnen). Nach Einfrieren und Abschmelzen i.Vak. wird die Mischung aufgetaut, 15 Min. geschüttelt und die nur blassgrüngefärbte Probe der EPR-Messung unterworfen. Das EPR-Diagramm zeigt das schon bei der Dehydrierung mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) gemessene symmetrische 12-Linien-Signal.
Verwendet man 10^{-2}-molare Radikallösungen zur EPR-Messung, so findet man nur eine Absorptionsbande; d.h. man kann keine Aussage machen, ob diese von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl oder 2,4-Ditritylnaphthoxyl herrührt. Die auf S. 71 aufgezeigten Ergebnisse der quantitativen Radikalgehaltbestimmung mit Hilfe der EPR-Methode werden dagegen mit einer 3 x 10^{-2}-molaren "Blauen Aroxyl"-Lösung gewonnen, die zu 4 x 10^{-2} mMol 2,4-Ditritylnaphthol gegeben wird.

Versuch: Die Zugabe von 261 mg (1 mMol) "Blauem Aroxyl" (10,45 ml einer Lösung, die in 1 ml 25 mg Radikal enthält) zu 660 mg (1,05 mMol) 2,4-Ditritylnaphthol (XI) in 25 ml abs. Benzol färbt das Lösungsmittel beim ersten Tropfen blassviolett, bei weiterem Zufügen verändert sich die Farbe rasch nach tiefgrünschwarz. Nach 20-minut. Schütteln wird die gesamte Menge zu NaJ in AcOH gegeben und das ausgeschiedene Jod sofort titriert.
Verbrauch: 9,13 ml n/10 $Na_2S_2O_3$ $\hat{=}$ 91,3 % Radikal.

d) mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:1

Vorversuch:

Das durch Reduktion von 416,1 mg (1,807 mMol) dimerem 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl (Schmp. 105°) mit NaJ/AcOH freigesetzte Jod verbraucht 16,25 ml n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung; d.h. das Dimere zerfällt zu 90 % in Radikale.

1,4 mg des Cyan-Dimeren und 5 mg 2,4-Ditritylnaphthol (XI) werden unter N_2 in ein EPR-Messrohr eingefüllt und mit 1 ml abs. Benzol versetzt. Nach Einfrieren und Abschmelzen i.Vak. löst man die Komponenten durch 15-minut. Umschütteln (schwarzgrüne Lösung), wiegt das Messrohr

(3,1114 g) und bringt dieses zur EPR-Messung. Man findet ausschliesslich das symmetrische 12-Liniensignal des 2,4-Ditritylnaphthoxyls; die quantitative Auswertung des EPR-Signals bestimmt den vorliegenden "Monomeren"-Gehalt zu $3{,}36 \times 10^{-3}$ Mol/l.

Zur Bestimmung der Molarität des eingewogenen 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls benötigt man das genaue Gewicht des Benzols: nach der Messung wird das Meßrohr vorsichtig zersägt, gereinigt und gewogen (2,2177 g). Das Gewicht des Benzols ergibt sich also zu 0,8873 g $\hat{=}$ 1,01 ml. Die Molarität an Cyan-Radikal berechnet man wie folgt: 1,4 mg seines Dimeren zerfallen in 1,01 ml Benzol in 1,26 mg Aroxyl; die Molarität an eingewogenem Cyan-Radikal beträgt somit $5{,}4 \times 10^{-3}$ Mol/l.
Der Vergleich der durch EPR-Messung gefundenen und der berechneten eingewogenen Molarität zeigt, dass nur 62 % des theoretischen Radikalgehalts erreicht werden; d.h. dass das bei der Reaktion von 2,4-Dityrityl-naphthol (XI) mit 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl gebildete 2,4-Dityrityl-naphthoxyl zu 38 % in Form eines diamagnetischen Stabilisierungsproduktes vorliegen muss.

Versuch: Man löst 831 mg (1,32 mMol) 2,4-Dityrityl-naphthol (XI) in 30 ml abs. Benzol und versetzt mit 296 mg (0,64 mMol) dimerem Cyan-Radikal. Das Dimere zerfällt in 1,166 mMol "Monomeres". Die grünschwarze Radikallösung wird nach 25-minut. Schütteln mit NaJ/AcOH reduziert und der Radikalgehalt jodometrisch bestimmt. Gefundener Verbrauch: 9,82 ml n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung $\hat{=}$ 84 % Radikal.

ε) mit 2,4,6-Tri-phenyl-phenoxyl im Molverhältnis 1:1

Die farblose Lösung von 640 mg (1 mMol) 2,4-Dityrityl-naphthol (XI) in 30 ml Benzol färbt sich bei der, wie unter δ) vorgenommenen Dehydrierung mit 320 mg dimerem 2,4,6-Tri-phenyl-phenoxyl (Schmp. 145°) tiefgrünschwarz. Bereits nach 10 Min. ist allerdings Verfärbung nach braunschwarz eingetreten.

c_3) Umsetzung des 2,4-Ditritylnaphthoxyls mit katalytischem Wasserstoff

+) Die nach γ) gewonnene Radikallösung wird zu einer Suspension von Pt in Benzol, die man frisch aus PtO_2 hergestellt hat, in die Hydrierente gegeben. Man schüttelt nun solange unter H_2-Druck bis Entfärbung nach hellgrüngelb eingetreten ist. Dauer: 35 Min..
Gefundene H_2-Aufnahme: 11,6 ml bei 736 Torr und 21°; d.h. 93 % d. Th.
Aus der hydrierten Lösung isoliert man 600 mg einer petrolätherunlöslichen, farblosen Substanz vom Schmp. 237 - 240°; d.h. 90 % des eingesetzten Naphthols (XI).

++) Eine nach δ) bereitete Radikallösung aus 828 mg 2,4-Ditritylnaphthol (XI) in 30 ml Benzol und 299 mg dimerem 4-Cyan-Radikal wird katalytisch hydriert. Dauer: 35 Min..
Gefundene H_2-Aufnahme: 14,2 ml bei 737 Torr und 22°.

Da 299 mg dimeres Cyan-Radikal in 269 mg (1,17 mMol) 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl zerfallen, berechnet man einen theoretischen Verbrauch von 14,62 ml H_2, d.h. 97 % des erwarteten H_2 werden umgesetzt.

Die hydrierte Lösung wird i.Vak. vom Benzol befreit und der Rückstand mit 150 ml Methanol digeriert. Man isoliert 700 mg einer fast farblosen Substanz vom Schmp. 233 - 237° als unlöslichen Anteil. Ausbeute: 85 % d.Th.
Im Filtrat findet sich das 4-Cyan-2,6-di-tert.-butylphenol.

+++) Hydriert man 35 ml der nach α) gewonnenen 45 proz. Radikallösung (Schütteldauer 120 Min.), so entfärbt sich diese nach 3 Min. nach gelbgrün unter Aufnahme von 3,2 ml H_2 bei 737 Torr und 22°; 12 Std. später sind insgesamt 4,6 ml H_2 verbraucht. Berechneter Verbrauch bzgl. der durch Titration bestimmten Radikalmenge (262 mg): 5,2 ml H_2.

Die Aufarbeitung der hydrierten Lösung liefert einen gelblichen Stoff, aus dem sich auch nach Umkristallisation kein schmelzpunktreines 2,4-Ditritylnaphthol isolieren lässt.

c_4) Versuch zur Isolierung des 2,4-Dityrityl-naphthoxyls bzw. dessen Dimeren

In einem Schenkel eines mit N_2 gefüllten Doppelschlenkrohrs mit Fritte mischt man die Lösung von 1,915 g (3,04 mMol) (XI) in 100 ml abs. Benzol mit 30 ml einer "Blauen Aroxyl"-Lösung, die in 1 ml 26,36 mg (0,101 mMol) Radikal enthält. Die tiefgrünschwarze Mischung wird auf -60° abgekühlt und das Doppelschlenkrohr bei Hochvakuum abgeschmolzen. Durch Kühlen des "leeren" Schenkels auf -70°, oftmaliges Umschütteln und gelindes Erwärmen des "Lösung"-Schenkels wird das Benzol im Verlauf von 4 Std. abgezogen und unter N_2 abgegossen (bläulichgefärbtes Destillat). Den hellgrünlichen Rückstand im Lösungsschenkel trocknet man im Hochvakuum. Die Digeration mit Petroläther hinterlässt 1,6 g hellgrünes Pulver ungelöst. Der bläulichgefärbte Petrolätherauszug verblasst unter Luftzutritt; nach mehrtägigem Stehen scheiden sich daraus 0,2 g farbloses 2,4-Ditritylnaphthol (XI) vom Schmp. 241 - 244° ab.

Die hellgrüne Substanz schmilzt von 227 - 231°, setzt aus NaJ in AcOH Jod frei und ist stark EPR-aktiv. Ein Hydrierversuch (Pt) zur Bestimmung der quantitativen H_2-Aufnahme in benzolischer Suspension scheitert, da ca. 60 % der hellgrünen Substanz ungelöst bleibt bzw. nicht umgesetzt wird. Überraschend ist die fast völlige Übereinstimmung der IR-Absorption mit der von 2,4-Ditritylnaphthol (XI), u.a. in der Hydroxylbande bei 2,84 μ (3521 cm^{-1}). Eine hinzutretende Bande bei 6,46 μ (1548 cm^{-1}) könnte man dem 2,4-Ditritylnaphthoxyl zuordnen. Eine Doppelbande im Bereich von 6,00/ 6,10 μ (1667/1639 cm^{-1}) tritt nicht auf (vgl. die chinolide Doppelbande des dimeren 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls bei 6,01/6,10 μ (1664/1639 cm^{-1})).

α_5) Umsetzung des 2,4-Ditritylnaphthoxyls mit Sauerstoff

+) 40 ml der auf S. 126 nach α) gewonnenen 32 proz. Lösung werden in einer Hydrierapparatur unter O_2-Druck geschüttelt. Es hinterbleibt nach Absug des Benzols ein schmieriges, orangegefärbtes Substanzgemisch, aus dem sich kein kristallines Peroxyd isolieren lässt. O_2-Aufnahme: ca. 400 % d. Th.

++) Setzt man 1 g (1,6 mMol) 2,4-Ditritylnaphthol (XI) in Gegenwart von 2 g suspendiertem braunem PbO_2 (s.S.127) in derselben Apparatur unter Schütteln mit O_2 um, nimmt die Mischung zuerst rasch Sauerstoff auf (in den ersten 15 Min. 30 ml). Es werden in 90 Min. insgesamt 45 ml O_2 verbraucht, d.h. mehr als 200 % d. Th.. Nach Abfiltrieren des Bleidioxyds ist die Lösung tieforangegefärbt. Die Aufarbeitung (Abziehen des Benzols) liefert einen rotbraunen Rückstand, aus dem man nach Digeration mit Petroläther ein orangegelbes Pulver als schwerlöslichen Anteil gewinnt. Ausbeute: 230 mg. Das IR-Spektrum des Pulvers, in CCl_4 gemessen, weist im Vergleich zu dem der Ausgangsverbindung (XI) keine Hydroxylbande bei 2,84 μ (3521 cm^{-1}) auf, die CH-Schwingungsbande bei 3,30 μ (3030 cm^{-1}) erscheint stark reduziert; zusätzliche intensive Absorption beobachtet man bei 6,04 μ (1656 cm^{-1}) und 8,02 μ (1247 cm^{-1})*).

Aus dem Petrolätherdigerat isoliert man ein graugelbes Pulver, dessen IR-Spektrum fast identisch mit dem obenbeschriebenen ist.

+++) In Sauerstoffatmosphäre entfärbt sich die auf S. 128 nach γ) bereitete tiefgrünschwarze Lösung (640 mg Naphthol (XI) in 25 ml Benzol und 261 mg "Blaues Aroxyl" in 10,8 ml Lösung) während weniger Minuten über hellgrün nach gelb. O_2-Aufnahme: 15,5 ml, berechneter Wert 12,5 ml.

*) Vgl. die Absorption des Peroxyds des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls bei 6,00/ 6,09 μ (1667/1642 cm^{-1}) und 8,03 μ (1245 cm^{-1}).

Bei der Aufarbeitung findet man in 90 proz. Ausbeute das eingesetzte 2,4-Ditritylnaphthol (XI) als petroläther-unlöslichen Anteil und in 50 proz. Ausbeute das Peroxyd des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls vom Schmp. 140° (aus Methanol), wie das IR-Spektrum (s.S. 132) und der Mischschmelzpunkt zeigen.

++++) Die auf S. 129 im Abschnitt ϵ) beschriebene 2,4-Ditritylnaphthoxyl-Lösung nimmt im Verlauf der ersten Stunde nur 7 ml O_2 auf; nach 4 Std. sind erst 80 % der theoretisch berechneten 12,5 ml O_2 verbraucht. Die nun hellbraungefärbte Lösung nimmt über Nacht noch den Rest des berechneten Sauerstoffs unter Orangegelbfärbung auf.

Nach Abziehen des Benzols i.Vak. hinterbleibt ein stark aufgeblähtes, gelbes Produkt, das sich in Petroläther vollständig löst. Aus der Lösung scheiden sich alsbald 200 mg hellgrüne Kristalle vom Schmp. 241 - 244° ab, die sich als 2,4-Ditritylnaphthol (XI) erweisen. Eine Probe des gelben Filtrats setzt aus NaJ/AcOH Jod frei. Der orangegelbe Filtratrückstand wird in wenig Benzol gelöst und an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Man isoliert in 30 - 40 proz. Ausbeute zuerst reines, farbloses, später "gelbes", verunreinigtes*) 2,4,6-Triphenylphenol. Die folgende benzolische Elutionsfraktion liefert in nur schlechter Ausbeute ein gelbes Öl, das allmählich erstarrt und nach vorherigem Sintern ab 170° unscharf schmilzt. Das IR-Spektrum, in KBr gemessen, zeigt keine Hydroxylbande bei 2,85 μ (3509 cm^{-1}) (Hydroxylbande des 2,4,6-Triphenylphenols) mehr. Man findet dagegen die bereits beschriebenen intensiven Banden bei 6,04 μ (1656 cm^{-1}) und 8,02 μ (1247 cm^{-1}), die dem Peroxyd des "2,4-Ditritylnaphthoxyls" zugeordnet werden können.

*) Das IR-Spektrum des "gelben" Phenols weist ausser einer intensiven Bande bei 6,04 μ und einer schwachen Bande bei 8,02 μ Übereinstimmung mit dem 2,4,6-Triphenylphenol-Spektrum auf. Diese zusätzliche Absorption rührt aber nicht von dimerem 2,4,6-Triphenylphenoxyl (s.S. 131), sondern von dem nicht rein erhaltenen Peroxyd des 2,4-Ditritylnaphthoxyls her.

c_5) Versuch zur Darstellung eines gemischten Chinoläthers des 2,4-Ditritylnaphthoxyls durch Umsetzung mit β-Dinaphthol (XVIII)

Eine auf S. 128 nach γ) durch Einwirkung von "Blauem Aroxyl" (783 mg in 32,4 ml Lösung) auf 1,92 g (3 mMol) 2,4-Ditritylnaphthol gewonnene tiefdunkelgrüne Radikallösung wird zu in Benzol/Äthanol vorgelegtem β-Dinaphthol (195 mg = 0,75 mMol) unter Rühren gegeben. Die Radikallösung wird bei Zugabe des 1. und 2. Äquivalents rasch entfärbt, erst bei Hinzufügen des 3. bzw. 4. Äquivalents muss die Mischung gelinde erwärmt werden. Nach Stehen wird die nun gelbliche Lösung vom Benzol/Äthanol i.Vak. befreit und der gelbliche Rückstand mit Petroläther digeriert. Es hinterbleibt eine fast farblose Substanz vom Schmp. 238 - 241° als unlöslicher Anteil, die mit dem Ausgangsnaphthol identisch ist (Ausbeute 70 % d.Th.). Aus der Petrolätherlösung isoliert man nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus wenig Benzol/Methanol nur den früher beschriebenen gemischten Chinoläther (XXVIII) in ca. 80 proz. Ausbeute.

d) Versuche zur 2,4-Di-tert.-butylierung von α-Naphthol

30 g (0,21 Mol) α-Naphthol in 65 ml 89 proz. H_3PO_4 und 20 g (0,27 Mol) tert. Butanol werden unter Rühren 7 Std. bei 95 - 110° gehalten. Nach Abkühlen bilden sich 2 Schichten. Man trennt die untere farblose Phase ab, wäscht den schmierigen, hellbraunen Rückstand mit Wasser und löst denselben in Benzol. Zur Abtrennung der unveränderten Ausgangsverbindung bzw. des gebildeten 4-tert. Butylnaphthols-(1) extrahiert man mehrmals mit 17 proz. NaOH-Lösung. Das organische Lösungsmittel wird i.Vak. abgezogen; es hinterbleiben 15 g eines tiefbraunroten, harzigen Rückstandes. Die Vakuumdestillation bei 12 Torr liefert ein bei ca. 180° übergehendes, dunkelbraunrotes Öl (9 g), das nicht kristallisiert werden kann.

Durch Ansäuern der alkalischen Auszüge fällt man 15 g braunrote Substanz und isoliert daraus 50 % des eingesetzten α-Naphthols (Sdp. $_{12\ Torr}$: 158°).

Auch die Verwendung von tert. Butanol/konz. H_2SO_4 bzw. tert. Butylchlorid/$AlCl_3$ führt zu keinem alkaliunlöslichen, kristallinen Produkt.

e) Versuch zur Darstellung des 2-tert.Butyl-4-trityl-naphthols-(1)

8,64 g (0,02 Mol) 4-Tritylnaphthol-(1)-Äthanol-Addukt (XII) werden in 25 g (0,34 Mol) tert. Butanol in der Kälte suspendiert und 3 g 83 proz. H_2SO_4 unter Rühren zugetropft. Zur vollständigen Lösung von (XII) bei 70° werden 20 ml Benzol zugegeben. Nach 8-stünd. Erhitzen auf 70° und Abkühlen bilden sich 2 Phasen aus. Die Aufarbeitung der beiden Schichten ergibt ausschliesslich eine farblose Substanz, die nach Umkristallisation aus Äthanol bei 204° schmilzt und mit der Ausgangsverbindung (XII) identisch ist.

B. Versuche zur Darstellung von 1,3,6-trisubstituierten ß-Naphtholderivaten

a) 1,3,6-Tribrom-naphthol-(2)

Die Synthese scheitert, da das Vorprodukt 1,1,3,6-Tetrabrom-2-oxo-naphthalindihydrid-(1,2) nach der Literaturangabe[60] nicht gefasst werden kann; die Synthese des 1,3,6-Trichlor-naphthols-(2) nach J a m e s[61] ist unversucht geblieben.

b) 3-Methoxy-1,6-di-tert.-butyl-naphthol-(2)

b_1) Vorstufe: 3-Methoxy-naphthol-(2)

Darstellung von 3-Methoxy-naphthol-(2)

α) mit Dimethylsulfat

32 g (0,2 Mol) 2,3-Dihydroxy-naphthalin (Schmp. 160 - 161°) und 8 g (0,2 Mol) NaOH werden in Methanol gelöst

und 25,2 g (0,2 Mol) Dimethylsulfat langsam zugetropft. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol auf dem Wasserbad weitgehend abgedampft, mit NaOH stark alkalisch gemacht und mit Äther zur Entfernung des gebildeten 2,3-Dimethoxy-naphthalins extrahiert (Ätherrückstand: 7 g Dimethyläther vom Schmp. 115 - 116°).

Man säuert den alkalischen Auszug mit H_2SO_4 an, saugt den ausgeschiedenen, fast farblosen Niederschlag ab und destilliert mit Wasserdampf.
Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 107 - 107,5°.

Ausbeute: 13 g = 37,5 % d. Th.; 130 % d.Lit..

β) mit Diazomethan

Zu 6,4 g (40 mMol) 2,3-Dihydroxy-naphthalin in abs. Äther gibt man 100 ml einer 0,4-molaren ätherischen Diazomethan-Lösung. Man extrahiert die gelbe Reaktionsmischung mit 5 proz. NaOH und tropft den Auszug in 2 n-H_2SO_4; es fallen 4,5 g eines farblosen Stoffes aus. Die Reinigung durch Wasserdampfdestillation liefert den farblosen Monoäther vom Schmp. 107 - 107,5°.

Reinausbeute: 3,5 g = 50 % d. Th.

b$_2$) Versuch zur Di-tert.-butylierung von 3-Methoxy-naphthol-(2)

7 g (40 mMol) 3-Methoxy-naphthol-(2), 8,15 g (88 mMol) tert. Butylchlorid und 0,8 g (6 mMol) $AlCl_3$ in 125 ml Petroläther werden unter Rühren 6 Std. bei 55 - 60° gehalten. Nach Abziehen des Petroläthers bzw. des nicht umgesetzten Butylchlorids wird mit Benzol digeriert. Man extrahiert das Digerat mehrmals mit 2 n-NaOH-Lösung, wäscht die organische Phase neutral und zieht das Benzol im Vakuum ab. Es verbleiben 1,7 g eines braunroten Harzes, das in Petroläther gut, in Methanol schlecht löslich ist; eine Überführung in den kristallinen Zustand ist nicht gelungen. Auf die Aufarbeitung der alkalischen Phase wird verzichtet, da das gewünschte 3-Methoxy-1,6-di-tert.-butyl-naphthol-(2) nach den Erfahrungen mit sterisch

behinderten Phenolen in wässrigem Alkali unlöslich sein dürfte.

Die Darstellung des genannten trisubstituierten Naphthols aus 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) (XVI) durch Überführung mit Kaliumnitrosodisulfonat in das 1,6-di-tert.butylierte Naphthochinon-(2,3), dessen Reduktion zum Hydrochinon und partieller Verätherung in 3-Stellung scheitert, wie auf S. 96 beschrieben, bereits an der Synthese des disubstituierten Naphthochinons-(2,3).

c) Versuche zur Darstellung von 1,3,6-Tri-tert.-butyl-naphthol-(2)

c_1) Vorprodukte:

3-Hydroxy-naphthoesäure-2-methylester

Man kocht 100 g (0,53 Mol) techn. 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2) (Schmp. 220,5 - 222°) in 400 ml Methanol und 20 ml konz. H_2SO_4 8 Std. unter Rückfluss. Bei Stehen der tiefdunklen Lösung kristallisiert das Rohprodukt aus. Aus Methanol erhält man hellgelbe Nadeln des Esters vom Schmp. 74 - 74,5°. Ausbeute: 95 g = 90 % d. Th.

Dimethyl-(3-hydroxy-naphthyl-(2))-carbinol

Zu einer unter N_2 aus 18 g (127 mMol) Methyljodid und 2,5 g (106 mMol) Magnesiumspänen bereiteten ätherischen GRIGNARD-Lösung werden 5 g (25 mMol) 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2)-methylester in 100 ml abs. Benzol derart zugetropft, dass die Mischung stets im Sieden bleibt. Die klare, gelbliche Reaktionslösung wird noch 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Zersetzung nimmt man in mit Schwefelsäure versetztem Eiswasser vor und trennt nach Zugabe von 400 ml Benzol die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 15 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge werden mit 5 proz. $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Benzols i.Vak. verbleibt ein fast farbloses Rohprodukt vom Schmp. 136,5 - 137° (nach Lit.: rotes Öl, das bald erstarrte). Ausbeute: 100 % d. Th.

Aus Benzol werden die farblosen Kristalle des Carbinols vom Schmp. 138,5 - 139° erhalten.

4,817 mg Subst.: 13,59 mg CO_2, 2,97 mg H_2O

$C_{13}H_{14}O_2$ (202,24) Ber. C 77,20 H 6,97
Gef. C 77,02 H 6,90

c_2) Versuche zur Überführung des Carbinols in das Carbinolchlorid bzw. dessen Acetat

+) Eine benzolische Carbinollösung wird bei 0° mit trockenem HCl-Gas gesättigt und 1 Monat im Eisschrank aufbewahrt; es scheiden sich keine Kristalle aus. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. hellbraune Rückstand zeigt einen positiven BEILSTEIN-Test. Das Umlösen aus Benzol/Petroläther liefert hellbraune Kristalle, die sich bei 111 - 112,5° zersetzen und kein Halogen mehr enthalten. Das IR-Spektrum (in KBr) der Substanz zeigt im Vergleich zum Carbinol eine verschobene, breitere Hydroxylbande bei 2,98 μ (3356 cm^{-1}) (Carbinol: scharfe Bande bei 2,94 μ (3401 cm^{-1})) sowie eine intensive Bande bei 6,67 μ (1499 cm^{-1}) (Carbinol: ausgeprägte Absorption bei 6,9 μ (1449 cm^{-1}); 6,67 μ -Bande nur angedeutet).

++) Auch bei tagelanger Einwirkung von HCl-Gas auf in Äther gelöstes Carbinol bei -25° fiel keine kristalline Substanz aus. Es hinterbleibt nach Entfernung des Äthers ein hellbraunes Harz, das intensiv nach HCl riecht und nicht kristallin erhalten werden kann.

+++) Die Behandlung des Carbinols in essigsaurer Lösung mit 48 proz. wässriger Bromwasserstoffsäure bzw. konz. Salzsäure (in Analogie zu den Tritylhalogenid-Synthesen aus Tritylcarbinol) führt ebenfalls zu keinem kristallinen Stoff.

++++) 1 g Carbinol wird in 20 ml Acetylchlorid 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Farbe der Lösung verändert sich beim Abkühlen von orange nach grün; es scheiden

sich aber keine Kristalle ab. Nochmaliges 9-stünd. Rückflusskochen und Stehen bei -25° ergeben wiederum kein kristallines Produkt. Das nach Abziehen des Säurechlorids anfallende Harz kann nicht kristallisiert werden.

Die Synthese des 1,3,6-Tri-tert.-butyl-naphthols-(2) durch Bromierung von 1,6-Di-tert.-butyl-naphthol-(2) und Einführung der 3. tert. Butylgruppe mittels eines tert. Butylhalogenid-GRIGNARDS verspricht keinen Erfolg, da aufgrund der Literaturangaben zuerst in der 4- Stellung halogeniert wird.

d) Versuche zur Darstellung von 3-Trityl-1,6-di-tert.-butyl-naphthol-(2) bzw. 3-Äthyl-(1',1'-diphenyl)-1,6-di-tert.-butyl-naphthol-(2)

d_1) Vorstufe: Diphenyl-(3-hydroxy-naphthyl-(2))-carbinol

Zu einer unter N_2 aus 20 g (127 mMol) Brombenzol und 2,5 g Magnesiumspänen gewonnenen ätherischen GRIGNARD-Lösung werden 5 g (25 mMol) 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2)-methylester (s.S. 137) in 100 ml abs. Benzol, wie unter c_1) beschrieben, zugegeben. Die hellgelbe Reaktionsmischung wird noch 3 Std. unter Rückfluss gekocht und dann abgekühlt. Die Zersetzung und die Aufarbeitung werden, ohne weitere Benzolzugabe, nach c_1) vorgenommen. Die hellgelbe organische Phase engt man i.Vak. weitgehend ein und unterwirft den Rückstand einer 30-minut. Wasserdampfdestillation. Es hinterbleibt ein gelblicher, gering harziger Stoff, der abgetrennt und auf Filterpapier an der Luft getrocknet wird. Aus Benzol umkristallisiert, gewinnt man das feinkristalline, farblose Carbinol vom Schmp. 174,5 - 175,5° (unter Zers.).

Reinausbeute: 5,6 g = 70 % d. Th.

4,948 mg Subst.: 15,355 mg CO_2, 2,50 mg H_2O

$C_{23}H_{18}O_2$ (326, 37) Ber. C 84,63 H 5,56
Gef. C 84,66 H 5,65

d_2) Versuche zur Überführung des Carbinols in das Carbinolchlorid bzw. dessen Acetat

+) Die benzolische Lösung von 400 mg Carbinol wird bei 0° mit trockenem HCl-Gas gesättigt und 1 Monat im Eisschrank aufbewahrt. Da man keine Kristallbildung beobachtet, wird das Lösungsmittel abgezogen. Die verbleibende Substanz wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Man isoliert nur die Ausgangsverbindung, wie das IR-Spektrum zeigt (scharfe Hydroxylbande bei 2,9 μ (3448 cm^{-1}) und breite Hydroxylbande im Bereich von 3,06 μ (3268 cm^{-1}) - 3,10 μ (3226 cm^{-1})). Die in der Literatur[28]) angegebenen "grossen, farblosen Prismen vom Schmp. 121°" werden nicht gefunden.

++) Man fügt $CaCl_2$ zu 3 g Carbinol in 80 ml abs. Äther und sättigt die Mischung mit trockenem HCl-Gas. Nach Stehen bei -20° scheiden sich keine Kristalle, nach Einengen und Zufügen von Petroläther nur etwas braunes Öl, ab. Die überstehende gelbliche Lösung wird abfiltriert und i.Vak. vom Äther befreit. Der stark aufgeblähte, fast farblose Rückstand, der sich zunehmend braun färbt, zersetzt sich bei der Umkristallisation aus Petroläther unter HCl-Abspaltung.

+++) Man kocht 1 g Carbinol in 20 ml frischfraktioniertem Acetylchlorid (Kp. 50,5 - 51°) 3 Std. unter Rückfluss. Da sich aus der hellgrünen Lösung keine Kristalle abscheiden (im Gegensatz zur Literaturangabe[28]), werden 50 ml Petroläther zugegeben und die Mischung verbleibt mehrere Tage im Eisschrank. Die in schlechter Ausbeute anfallenden hellgrünen Kristalle schmelzen von 151 - 153°; das beschriebene Acetylderivat des Carbinolchlorids sollte von 110 - 111° schmelzen. Weiteres Stehen bei -25° liefert noch 0,8 g eines kristallinen Rohproduktes vom Schmp. 145°. Nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 167 - 169°, die nach dem IR-spektroskopischen Befund reines Ausgangscarbinol darstellen.

++++) Sowohl die Erhöhung der Kochzeit als auch der Zusatz von $CaCl_2$ oder $POCl_3$ zu Ansatz +++) führen nicht zum Acetat des Carbinolchlorids.

+++++) 3 g Carbinol und 3 g wasserfreies Natriumacetat werden in 30 ml Essigsäureanhydrid 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Stehen, Absaugen, Waschen mit Wasser (zur Entfernung des Natriumacetats) und Trocknen erhält man 3,25 g Rohprodukt vom Schmp. 210 - 211°. Aus Benzol umkristallisiert, isoliert man farblose Kristalle vom Schmp. 211° (unter Zers.) nach Bräunen ab 205°.

Aufgrund des IR-Spektrums (fehlende Hydroxylbande s. S.140, 2 Carbonylbanden bei 5,66 μ (1767 cm^{-1}) und 5,77 μ (1733 cm^{-1})) hat sich entgegen der Literaturangabe[28] die Diacetylverbindung des Carbinols, und nicht das nur an der phenolischen Hydroxylgruppe acetylierte Carbinol gebildet. So bleibt auch diese Möglichkeit, durch Blockierung des phenolischen Hydroxyls das Carbinol ins Chlorid überzuführen, verschlossen.

Da die Synthese des sicherlich unbeständigen*) Carbinolchlorids bzw. dessen Acetats nicht gelungen ist, scheitert die Darstellung der Vorprodukte 3-Trityl-naphthol-(2) bzw. 3-Äthyl-(1',1'-diphenyl)-naphthol-(2) und damit die Synthese der in der Überschrift genannten 1,3,6-trisubstituierten ß-Naphtholverbindungen durch tert. Butylierung.

*) Nach GOMBERG[26] gibt auch kristallines o-Hydroxytrityl-carbinolchlorid sofort HCl unter Braunfärbung ab.

Literaturverzeichnis

1. a) R.Pummerer und F.Frankfurter, Chem.Ber. 47, 1472(1914)
   b) R.Pummerer und E.Cherbuliez, Chem.Ber. 47, 2957 (1914)
   c) R.Pummerer und E.Cherbuliez, Chem.Ber. 52, 1392 (1919)
   d) R.Pummerer, Chem.Ber. 52, 1403 (1919)
   e) R.Pummerer und E.Cherbuliez, Chem.Ber. 52, 1414 (1919)
   f) R.Pummerer und E.Cherbuliez, Chem.Ber. 52, 1416 (1919)
   g) R.Pummerer, D.Melamed und H.Pultfarcken, Chem.Ber. 55, 3116 (1922)
   h) R.Pummerer, H.Pultfarcken und F.Schopflocher, Chem.Ber. 58, 1808 (1925)
   i) R.Pummerer, E.Prell und A. Rieche, Chem.Ber. 59, 2160 (1926)
   R.Pummerer und A.Rieche, Chem.Ber. 59, 2161 (1926)
   j) R.Pummerer und F.Luther, Chem.Ber. 61, 1102 (1928)
   k) R.Pummerer, G.Schmidutz und H.Seifert, Chem.Ber. 85, 535 (1952)
   l) R.Pummerer und J.Veit, Chem.Ber. 86, 412 (1953)
2. a) St.Goldschmidt, Chem.Ber. 55, 3194 (1922)
   b) St.Goldschmidt und W.Schmidt, Chem.Ber. 55, 3197(1922)
   c) St.Goldschmidt und C.H.Steigerwald, Liebigs Ann.Chem. 438, 202 (1924)
   d) St.Goldschmidt, A.Vogt und M.Bredig, Liebigs Ann. Chem. 445, 123 (1925)
   e) St.Goldschmidt, Liebigs Ann.Chem. 478, 1 (1930)
3. H.J.Cutforth und P.W.Selwood, J.Amer.chem.Soc. 70, 278 (1948)
4. P.Karrer, Lehrbuch d. org. Chemie, XII.verbesserte Auflage, S. 571, (1954), Georg Thieme-Verlag Stuttgart
   H.A.Staab, Einführung i.d. theoretische org. Chemie, S. 460 (1959), Verlag Chemie Weinheim
   L. und M. Fieser, Lehrbuch d. org.Chemie, S.730(1954)
5. a) E.Müller und K.Ley, Z.Naturforsch. 8b, 694 (1953); Chem.Ber. 87, 922 (1954)
   b) E.Müller, K.Ley und W.Kiedaisch, Chem.Ber. 87, 1605 (1954)
   c) E.Müller und K.Ley, Chem.Ber. 88, 601 (1955)

d) E.Müller, K.Ley und W.Schmidhuber, Chem.Ber. 89, 1738 (1956)
e) E.Müller, K.Ley und G.Schlechte, Chem.Ber. 90, 2660 (1957)
f) K.Ley, E.Müller, R.Mayer und K.Scheffler, Chem.Ber. 91, 2670 (1958)
g) E.Müller, K.Ley, K.Scheffler und R.Mayer, Chem.Ber. 91, 2682 (1958)
K.Scheffler, Z. Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik. Chem. 65, 439 (1961)
h) E.Müller, A.Rieker, K.Ley, R.Mayer und K.Scheffler, Chem.Ber. 92, 2278 (1959)
i) E.Müller, K.Schurr und K.Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 627, 132 (1959)
K.Schurr, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1959
j) E.Müller, R.Mayer, B.Narr, A.Rieker und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 25 (1961)
k) E.Müller, A.Rieker, R.Mayer und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 36 (1961)
l) E.Müller, R.Mayer, H.-D.Spanagel und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 53 (1961)
m) E.Müller, R.Mayer, U.Heilmann und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 66 (1961)
n) E.Müller, A.Rieker und K.Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 92 (1961)
o) E.Müller, R.Mayer und K.Scheffler, Z.Naturforsch.13b, 825 (1958)
p) E.Müller, R.Mayer und K.Ley, Angew.Chem. 70, 73 (1958)
q) A.Rieker, Dissertation Universität Tübingen 1961
r) E.Müller, A.Rieker und W.Beckert, Z.Naturforsch. 17b, 567 (1962)

6. Vgl. hierzu die Untersuchungen von O.D.Shreve, M.R.Heether, H.B.Knight und D.Swern, Über die Lage der IR-Absorptionsbande organischer Peroxyde, Analyt. Chemistry 23, 282 (1951)

7. F.Feichtmayr und G.Scheibe, Z.Naturforsch. 13b, 51 (1957)

8. C.S.Marvel, J.F.Kaplan, Ch.Himel, J.Amer.Chem.Soc. 63, 1894 (1941)
C.S.Marvel, F.C.Dietz, CH.M.Himel, J.org.Chem. 7, 392 (1942)

C.S.Marvel, J.Whitson, H.W.Johnston, J.Amer.chem. Soc. 66, 415 (1944)

9. E.Müller und W.Kruck, Chem.Ber. 71, 1778 (1938)

10. a) K.Dimroth, F.Kalk und G.Neubauer, Chem.Ber. 90, 2058 (1957)

b) K.Dimroth, F.Kalk, R.Seff und K.Schlömer, Liebigs Ann.Chem. 624, 51 (1959)

c) K.Dimroth, Angew.Chem. 1960, 714, Bd.72

11. H.Kast, Chem.Ber. 44, 1337 (1911)

12. W.Militzer, J.Amer.chem.Soc. 60, 256 (1938)

13. H.Franzen und G.Stäuble, J.prakt.Chem. 103, 383(1921)

14. P.T.Cleve, Chem.Ber. 21, 891 (1888)
Th.Zincke, Chem.Ber. 21, 1027 (1888)

15. R.Fittig und H.Erdmann, Liebigs Ann.Chem. 227, 244 (1885)
R.Meldola und F.Hughes, J.chem.Soc. 57, 395 (1890)
G.Dahmer, Liebigs Ann.Chem. 333, 367 (1904)

16. D.V.N.Hardy, J.chem.Soc. 1929, 1000

17. N.G.Ph.Buu-Hoi und R.Ripe, J.org.Chem. 22, 666 (1957)

18. J.S. Joffé und B.K.Kritschewzow, Zentralblatt 1940, I, 1499; Abstr. 33, 8603 (1939)

19. H.Casselbaum, Dissertation Univ. Halle/Saale 1956
H.Casselbaum und W.Langenbeck, Chem.Ber. 90, 339 (1957)
H.Casselbaum, Chem.Ber. 90, 1537 (1957)

20. A.Schönberg, A.Mustafa und A.Shalaby, J.Amer.chem. Soc. 77, 5756 (1955)

21. M.Gomberg und F.W.Sullivan jr., J.Amer.chem.Soc. 42, 1864 (1920)

22. R.B.Contractor, A.T.Peters und F.N.Rowe, J.chem.Soc. 1949, 1995

23. N.G.Ph.Buu-Hoi, H.Le Bihan, F.Binon und P.Rayet, J.org.Chem. 15, 1060 (1950)

24. K.Fries und E.Hübner, Chem.Ber. 39, 440 (1906)

25. P.Friedländer und L.Silberstern, Monatshefte 23, 520 (1902)

26. M.Gomberg und Nishida, J.Amer.chem.Soc. 45, 195(1923)

27. M.Gomberg und Mc.Gill, J.Amer.chem.Soc. 47,2407(1925)

28. F.Lammer, Monatshefte 35, 171 (1914)

29. F.Russig, J.prakt.Chem. 62, 32 (1900)

30. Zentralblatt 1906, II, 934; Patent B.A.S.F. 173730
31. W.Borsche, Liebigs Ann.Chem. 526, 18 (1936)
32. S.Danilow, Chem.Ber. 60, 2393 (1927)
33. S.Danilow und E.Venus-Danilowa, Chem.Ber. 59, 1041 (1926); 60, 2390 (1927)
34. H.E.Fierz-David und E.Mannhart, Helv.chin. Acta XX, 1027 (1937)
35. R.Lesser und G.Aczel, Liebigs Ann.Chem. 402, 31 (1913)
36. S.N.Chakravati und V.Pasupati, J.chem.Soc. 1937, 1859
37. A.Bezdzik und P.Friedländer, Monatshefte 30, 281 (1909)
38. E.Bamberger und S.Wildi, J.pr.Chem. 105 (II), 278 (1922/23)
39. H.Erdmann, Liebigs Ann.Chem. 247, 345 (1888)
40. H.Bünzly und H.Decker, Chem.Ber. 38, 3268 (1905)
41. G.R.Clemo und R.Spence, J.chem.Soc. 1928, 2815
42. W.R.Hatchard, R.D.Lipscomb und F.W.Stacey, J.Amer. chem.Soc. 80, 3636 (1958)
43. R.Reed jr., J.Amer.chem.Soc. 80, 219 (1958)
44. a) A.Rieche, B.Elschner und M.Landbeck, Angew.Chem. 1960, 385, Bd. 72
b) A.Rieche und M.Landbeck, Monatsber.d.Dtsch. Akademie d.Wissensch.zu Berlin 3, 657 (1961)
45. B.Farmer, Y.Matsunaga und U.C.A.Mc Dowell, Canad. J.of Chem. 37, 634 (1959)
46. C.D.Cook, N.G.Nash und H.R.Flanagan, J.Amer. chem.Soc. 77, 1783 (1955)
47. P.D.Gardner und H.Sarrafizadeh, J.org.Chem. 25, 641 (1960)
48. D.C.Allport und J.D.Bu'Lock, J.chem.Soc. 1958, 4090; 1960, 654
49. K.Fukui, T.Yonezawa, C.Nagata und H.Shingu, J.chem.Phys. 22, 1433 (1954)
50. a) D.Schulte-Frohlinde u. F.Erhardt, Chem.Ber. 93, 2880 (1960)
b) D.Schulte-Frohlinde u. L.Klasinc, Chem.Ber. 94, 2382 (1961)

c) D.Schulte-Frohlinde u. V.Werner, Chem.Ber. 94, 2726 (1961)

d) D.Schulte-Frohlinde u. F.Erhardt, Angew.Chem. 74, 116 (1962)

51. F.Russig, J.pr.Chem. 62, 32 (1900)

52. St.Goldschmidt und H.Weßbecher, Chem.Ber. 61, 372 (1928)

53. W.Brackmann und E.Havinga, Recueil Trav.chim. Pays-Bas 74, 1021 (1955)

54. W.Bradley und L.J.Watkinson, J.chem.Soc. 1956,319

55. Dianin, Chem.Ber. 6, 1252 (1873)

56. B.O.Lindgren, Acta chem.Scand. 14, 2089 (1960)

57. G.Bertrand, Compt.rend. 137, 1270 (1903)
Bull.Soc.chim.France 31, 185(1904)

58. J.D.Edwards und J.L.Cashaw, J.Amer.chem.Soc. 76, 6141 (1954)

59. F.Meyer und G.Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939)

60. K.Fries und H.Schimmelschmidt, Liebigs Ann.Chem. 484, 271 (1930)

61. P.M.James und D.Woodcock, J.chem.Soc. 1953, 2093

Lebenslauf

Am 5. März 1932 wurde ich als Sohn des Landwirts Jakob Schurr und seiner Ehefrau Rosine, geb. Stahl, in Wangen geboren.
Nach 4 Jahren Grundschule trat ich 1942 in die Hohenstaufen-Oberschule in Göppingen ein und legte im Juni 1951 die Reifeprüfung ab.
Zunächst arbeitete ich 10 Monate bei der Firma Bosch in Stuttgart.
Im Sommersemester 1952 begann ich an der Universität Tübingen mit dem Studium der Mineralogie, wechselte jedoch im Wintersemester 1952/53 zur Chemie über.
Im Mai 1955 bestand ich die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1957 die Diplom-Hauptprüfung. Danach war ich mit der Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Eugen Müller beschäftigt.
Seit August 1959 bin ich mit Marie-Theres, geb. Pelzer, verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Dres.: K. Brodersen, H. Hellmann, A. Knappwost, G. Kortüm, W. Kossel, G. Möllenstedt, E. Müller, W. Rüdorff u. G. Wittig. Im Nebenfach Geologie wurde ich unterrichtet von H. Hölder, O. Schindewolf u. R. Schönenberg.